Darstellung und Reaktivität der ungesättigten Siliciumverbindungen $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ und $Me_2Si{=}N(SiMe_3)$

Gerhard Preiner

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535722_0021

Darstellung und Reaktivität der ungesättigten Siliciumverbindungen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und $Me_2Si=N(SiMe_3)$

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Gerhard Preiner

aus

München

1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 21.2.1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS– UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Meinen Eltern

und

Ana-Maria

Die Experimente zu vorliegender Arbeit wurden vom Juni 1974 bis Juli 1978 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. N. Wiberg

durchgeführt. Meinem Lehrer sei an dieser Stelle für seinen erfahrenen wissenschaftlichen Rat, seine vielfältigen Anregungen sowie sein lebhaftes Interesse besonders herzlich gedankt.
Dank gebührt auch meinen Kollegen von einst und jetzt für ihre kameradschaftliche Hilfsbereitschaft. Die Jahre gemeinsamer Erlebnisse werde ich nicht vergessen. Für zeitweise Mitarbeit seien bedankt Frl. N.Sengüler sowie die Herren H.Dieringer, H.Ernst und K.Anton.

Allen Institutsangestellten, die mit ihren Messungen die Ergebnisse sichern halfen, sei hier ebenfalls gedankt. Namentlich Frau G. Ziegleder und Frau T.Jontczak für die Messung ungezählter ^{1}H-NMR-Spektren, Frau D.Ewald und Herrn Dr.H.Bachhuber für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren, Frau L.Moser und Herrn K.Schönauer für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau G.Hanatschek für die Messung von IR-Spektren sowie Herrn H.Huber vom organischen Institut für die Aufnahme von UV-Spektren. Den Herren Glasbläsermeistern H.Lenke, H.Giesa und A.Ochs danke ich für die prompte und geschickte Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten.

Besonders bedanke ich mich beim Freistaat Bayern für die Gewährung eines Stipendiums nach dem Graduiertenförderungsgesetz und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zeitweilige finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

R	Organylrest
X	funktioneller Rest
Y	elektronegativer Rest
Ar	Aryl
Me	Methyl
Et	Ethyl
nBu	n-Butyl
tBu	tert.-Butyl
Ph	Phenyl
Tol	Tolyl
Mes	Mesityl
Tos	p-Toluolsulfonyl
M	Alkalimetall
Nu	Nucleophil
E	Elektrophil
RT	Raumtemperatur
ND	Niederschlag
Fp.	Festpunkt
Kp.	Kondensationspunkt
Sbp.	Sublimationspunkt
Zers.p.	Zersetzungspunkt
Lsm.	Lösungsmittel
Δ	Wärmezufuhr
hv	photochemisch
ÖV	Ölpumpenvakuum
HV	Hochvakuum
Mol.-Gew.	Molekulargewicht
MS	massenspektrometrisch
m/e	relative Masseneinheiten
m^*	metastabiler peak
rel.Int.	relative Intensität
Lit.	Literatur
Kap.	Kapitel

Inhaltsübersicht

		Seite
A.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	5
1.	Darstellung und Reaktivität des Silaethens $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	5
1.1.	Darstellung von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	5
1.1.1.	Vorbemerkungen zu Synthese und Darstellung von Silaethenen	5
a.	Literaturübersicht über die Darstellung von Silaethenen	5
b.	Silaethen-Synthese: Eigene Überlegungen	9
c.	Zum Nachweis von Silaethenen	12
1.1.2.	Darstellung von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ durch LiX-Eliminierung aus $Me_2SiX-CLi(SiMe_3)_2$	13
1.1.2.1.	Mögliche Silaethengeneratoren $Me_2SiX-CMR_2$	13
1.1.2.2.	Darstellung und Eigenschaften der Halogensilane $Me_2SiX-CBrR_2$ (X=Cl für R=H sowie X=Br für R=$SiMe_3$)	14
1.1.2.3.	Darstellung von $Me_2SiX-CR_2M$	20
1.1.2.4.	Chemische Eigenschaften von $Me_2SiX-CLiR_2$	28
1.1.2.5.	Thermisches Verhalten von $Me_2SiXCMR_2$	30
a.	Thermolyse von $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ ($X=Ph_2PO_2$, R=H, M=Li)	30
b.	Thermolyse von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2M$ (X=MeO, PhO, M=Li, MgBr, $MgC(SiMe_3)_2SiMe_2X$)	31
c.	Thermolyse von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (X=F,Cl,Br, $p\text{-}TolSO_3$, $MesSO_3$, $(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$, Ph_2PO_2)	32
1.1.3.	Darstellung von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ durch [2+2]-Cycloreversion des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$	37
1.2.	Reaktionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	39

	Seite
B.1.2.1. Zur Silaethen-Reaktivität	39
a. Literaturübersicht	39
b. Überblick über eigene Untersuchungen	41
c. Spezielle Bemerkungen	42
1.2.2. En-Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	45
1.2.3. Einschiebungsreaktionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	49
1.2.4. [2+2]-Cycloadditionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	58
a. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Alkene, Alkine	59
b. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Ketimine, Nitrile	59
c. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Ketone	66
d. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Diazene	73
e. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Nitrosobenzol	76
f. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Sauerstoff	78
g. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Verbindungen mit P=O-Gruppierung	79
1.2.5. [2+3]-Cycloadditionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	81
a. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Azide	82
b. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Distickstoffmonoxid	86
c. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Bis(trimethylsilyl)diazomethan	88
1.2.6. [2+4]-Cycloadditionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	90
a. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	91
b. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Anthracen	94
1.2.7. Konkurrenzversuche mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	94
2. Darstellung und Reaktivität des Silaketimins $Me_2Si=NSiMe_3$	98
2.1. Darstellung von $Me_2Si=NSiMe_3$	98
2.1.1. Literaturübersicht über Silaketimine	98
2.1.2. Silaketimine durch Thermolyse von Silatriazolinen	99
a. Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Me_3SiN_3$	99
b. Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot p\text{-}TolN_3$	102

		Seite
B.2.1.3.	Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Me_3SiN=NSiMe_3$	103
	a. Thermolyseverlauf	103
	b. Thermolyseprodukte	108
2.2.	Reaktionen von $Me_2Si=NSiMe_3$	110
2.2.1.	Literaturübersicht über Silaimin-reaktionen und Vorbemerkungen	110
2.2.2.	En-Reaktion von $Me_2Si=NSiMe_3$	111
2.2.3.	Einschiebungsreaktionen von $Me_2Si=N-R$ ($R=SiMe_3$, p-Tol)	112
	a. Insertionen von $Me_2Si=NSiMe_3$ ($R=SiMe_3$)	112
	b. Insertionen von $Me_2Si=N$-Tol (R=p-Tol)	116
2.2.4.	[2+2]-Cycloadditionen von $Me_2Si=NSiMe_3$	117
2.2.5.	[2+3]-Cycloadditionen von $Me_2Si=NSiMe_3$	121
2.2.6.	[2+4]-Cycloadditionen von $Me_2Si=NSiMe_3$	123
2.2.7.	Zusammenfassung der Versuche mit Silaketiminen	123
3.	Versuche zur Darstellung des Silaketons $Me_2Si=O$	125
3.1.	Literaturüberblick über Silaketone	125
3.2.	Thermolyse der Cycloaddukte $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=O$	126
	a. Thermolyse des gelben Cycloaddukts ("Silaoxin")	126
	b. Thermolyse des farblosen Cycloaddukts ("Silaoxetan")	127
3.3.	Thermolyse von $Me_2SiX-C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von N_2O	131
3.4.	Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ (Silaazetidin) in Gegenwart von N_2O	132
3.5.	Zusammenfassung der Versuche zur Darstellung des Silaketons $Me_2Si=O$	133

		Seite
C.	Experimenteller Teil	134
1.	Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	134
1.1.	Arbeitsmethoden	134
1.2.	Meßmethoden	135
1.3.	Analysenmethoden	136
2.	Ausgangssubstanzen	136
2.1.	Handelspräparate	136
2.2.	Darstellung von Ausgangssubstanzen nach Literaturvorschriften	136
2.3.	Darstellung der Silylester $R'OSiMe_2CR_2Br$ (R=H,$SiMe_3$; R'=$(PhO)_2PO$, (PhO)PhPO, Ph_2PO, p-TolSO, p-$TolSO_2$, MesSO, $MesSO_2$, Me, Ph)	138
2.3.1.	Darstellung der Silbersalze R'OAg	138
2.3.2.	Darstellung von $PhSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	139
2.3.3.	Darstellung von $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	140
2.3.4.	Darstellung von $R'OSiMe_2CR_2Br$, (R'=MesSO, Ph_2PO für R=H; R'=p-TolSO, p-$TolSO_2$, $MesSO_2$, $(PhO)_2PO$, (PhO)PhPO, Ph_2PO für R=$SiMe_3$)	142
2.3.5.	Darstellung von $PhOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	144
2.3.6.	Darstellung von $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	145
3.	Beschreibung der Versuche	146
Vers. 1	Umsetzung von $MesSO_2SiMe_2CH_2Br$ mit Methyllithium	146
2	Umsetzung von p-$TolSO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Methyllithium	147
3	Umsetzung von p-$TolSO_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Methyllithium	148
4	Umsetzung von p-$TolSO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit tert.-Butyllithium	149
5	Umsetzung von $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi	150
6	Umsetzung von $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Magnesium in Ether als Lösungsmittel	152
7	Umsetzung von $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Magnesium in THF als Lösungsmittel	153
8	Umsetzung von $PhOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit nBuLi	154
9	Umsetzung von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit NaOtBu	156

C.3.

		Seite
Vers. 10	Umsetzung von $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Br$ mit nBuLi	157
11	Thermolyse von $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	158
12	Umsetzung von $TosSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit LiHg	158
13	Umsetzung von $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi bei -78^oC	159
14	Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit 3 Moläquivalenten nBuLi	161
15	Umsetzung von $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit nBuLi bei RT	162
16	Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit LiOPh	163
17	Umsetzung von $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit LiOPh	164
18-23	Umsetzung von $XSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi und anschließende Thermolyse des Lithiumsalzes	165
24	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	167
25	Trennung des Isomerengemischs von Versuch 24	168
26-29	Thermolyse von $Me_2SiXC(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von 2,3-Dimethylbutadien im Verhältnis 1:1	172
30	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von 2,3-Dimethylbutadien (Lsm.:THF)	173
31	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Anthracen	173
32	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Stilben	174
33	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Tolan bzw. $Me_3SiCCSiMe_3$	174
34	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von $Ph_2C{=}NSiMe_3$	175
35	Thermolyse des bei Versuch 34 erhaltenen Isomerengemischs	177
36	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von $PhC{\equiv}N$	178a
37	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von $(Me_3Si)_2C{=}NPh$ bzw. $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$	181
38	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von $Ph_2C{=}O$	181
39	Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit $Me_2C{=}O$	183

Seite

C.3. Beschreibung der Versuche

Vers. 40 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Pyridin 186

41 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Bis(trimethylsilyl)diazomethan 187

42 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Bis(trimethylsilyl)diimin 188

43 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Azobenzol 189

44,45 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen bzw. 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilylenotetrazen 192

46 Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit p-Tolylazid 193

47 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Me_3SiN_3 195

48 Thermolyse von $TosOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Me_3SiN_3 199

49 Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit PhNO 200

50 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von N_2O (Lsm.:Ether) 201

51 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von N_2O (Lsm.: Ether/THF 2:1) 202

52 Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit O_2 204

53 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von $(PhO)_2PO_2SiMe_3$ 205

54 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von $(PhO)_3P{=}O$ 207

55 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Me_3SiCl 207

56 Thermolyse von $TosOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Me_3SiCl 208

57 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Me_3SiOMe 211

58-60 Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von Me_3SiNMe_2 bzw. $(Me_3Si)_2O$ bzw. $(Me_2SiO)_3$ 213

		Seite
C.3.	Beschreibung der Versuche	
Vers.61-67	Tabellarische Zusammenfassung der Konkurrenzversuche	213
68	Thermolyse des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2{\cdot}Ph_2C{=}NSiMe_3$ ("Silaazetidin")	215
69	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von $Ph_2C{=}NSiMe_3$	215
70	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von Dimethylbutadien	216
71	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von Me_3SiNMe_2	217
72	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von $(Me_3Si)_2O$	218
73	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von PhNO	219
74	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von Me_3SiN_3	219
75	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von $(Me_3Si)_2C{=}NPh$	220
76-78	Zusammenfassung der Konkurrenzversuche mit dem Silaazetidin als Silaethenquelle	220
79	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von Anthracen	221
80	Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin ("Silyltriazolin") in Gegenwart von Me_3SiN_3	222
81	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von Me_3SiN_3 bei 88°	223
82-84	Thermolyse von $RO SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von überschüssigem Me_3SiN_3	224
85	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von Ph_2CO	224
86	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von N_2O	225
87	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von Bis(trimethylsilyl)diimin	226
88	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$	226
89	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von PhNO	227
90	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von Me_3SiCl	227
91	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von Me_3SiOMe	229

		Seite
C.3.	Beschreibung der Versuche	
Vers. 92	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von Me_3SiNMe_2	231
93,94	Thermolyse des Silyltriazolins in Ggw. von $(Me_2SiO)_3$ bzw. $(Me_3Si)_2O$	233
95	Thermolyse von 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-p-tolyl-5-sila-1,2,3-triazolin ("Tolyltriazolin")	233
96	Thermolyse des Tolyltriazolins in Ggw. von Me_3SiN_3	235
97	Thermolyse des Tolyltriazolins in Ggw. von Me_3SiCl	239
98	Thermolyse von 3,3-Dimethyl-1,2,4,4 tetrakis-(trimethylsilyl)-3-sila-1,2-diazetidin ("Siladiazetidin")	240
99	Thermolyse des Siladiazetidins in Ggw. von Me_3SiN_3	245
100	Thermolyse des Siladiazetidins in Ggw. von Me_3SiCl	247
101	Thermolyse des Siladiazetidins in Ggw. von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	247
102	Umsetzung des gelben Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=O$ ("Silaoxin") mit Trimethylsilylazid	247
103	Thermolyse des Silaoxins	248
104	Thermolyse des Silaoxins in Ggw. von Trimethylchlorsilan	250
105	Thermolyse des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=O$ ("Silaoxetan")	253
106	Thermolyse des Silaoxetans in Ggw. von Me_3SiCl	253
107	Thermolyse des Silaoxetans in Ggw. von Trimethylsilylazid	255
108-111	Thermolyse des Silaoxetans in Ggw. von Me_3SiOMe, bzw. Me_3SiNMe_2 bzw. $(Me_3Si)_2O$ bzw. $(Me_2SiO)_3$	255
112	Thermolyse des Silaoxetans in Ggw. von Me_3SiCl und Me_3SiOMe	256

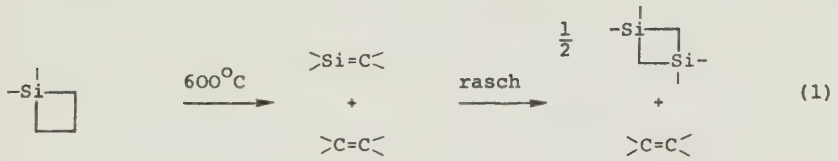
		Seite
C.	Beschreibung der Versuche	
Vers.113-115	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von N_2O und zugleich von $Me_3SiN{=}NSiMe_3$ bzw. Me_3SiCl bzw. Me_3SiOMe	257
116-118	Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Ggw. von N_2O und zugleich von $(Me_3Si)_2O$ bzw. $(Me_2SiO)_3$ bzw. Me_3SiNMe_2	258
119	Thermolyse des Silaazetidins in Ggw. von N_2O und Me_3SiCl	259
D.	Zusammenfassung der Ergebnisse	261
E.	Literaturverzeichnis	266

A. Einleitung, Aufgabenstellung, Überblick

Die Darstellung ungesättigter Siliciumverbindungen des Typs

$$\gtrless Si{=}C \lessgtr \qquad \gtrless Si{=}N \lessgtr \qquad \gtrless Si{=}O$$

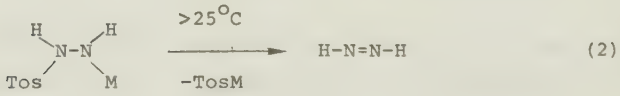
mit Silicium der Koordinationszahl 3 zählte lange zu den ungelösten "klassischen Problemen" der Siliciumchemie. Erste Darstellungsversuche gehen auf das Jahr 1912 zurück[1]. Im Jahre 1966 konnten dann mittels kinetischer Studien erstmals kurzlebige, rasch dimerisierende Silaethene $\gtrless Si{=}C \lessgtr$ als Folgeprodukte der Gasphasenpyrolyse von substituierten Silacyclobutanen bei etwa 600°C eindeutig nachgewiesen werden[2,3]:



(1)

Danach wurden weitere Möglichkeiten der thermischen und auch photochemischen Erzeugung von Silaethenen aufgefunden[4-10]. Die (praktisch ausschließlich) pyrolytisch gemäß (1) erzeugten Silaethene (insbesonders $Me_2Si{=}CH_2$) ließen sich durch Alkohole, Ketone, Ketimine und Diene abfangen. Wegen der hohen Temperaturen war und ist hierbei die Auswahl an Abfangreagentien allerdings stark eingeschränkt und die Isolierung vieler präparativ interessanter, aber thermolabiler Abfangprodukte unmöglich.

Vor mehreren Jahren wurde im Arbeitskreis Wiberg mit der thermischen Zersetzung von Alkalimetall-tosylhydraziden oberhalb 25°C ein einfaches Syntheseverfahren für das extrem reaktive Doppelbindungsmolekül Diazen aufgefunden (Tos=p-$CH_3C_6H_4SO_2$, M=Alkalimetall)[11]:

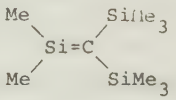


(2)

Die Untersuchungen regten dazu an, in Analogie zu (2) auch die Synthese von Silaethenen unter milden Bedingungen zu verifizieren. Mir wurde deshalb die Aufgabe gestellt, Verbindungen des nachfolgenden Typs zu synthetisieren (X=Tos) und zu thermolysieren. Möglicherweise gemäß (3) gebildetes Silaethen

(3)

sollte dann nachgewiesen und eigenschaftsmäßig charakterisiert werden. Wie die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen zeigen, konnte (3) in der Tat zur Synthese des Silaethens 1

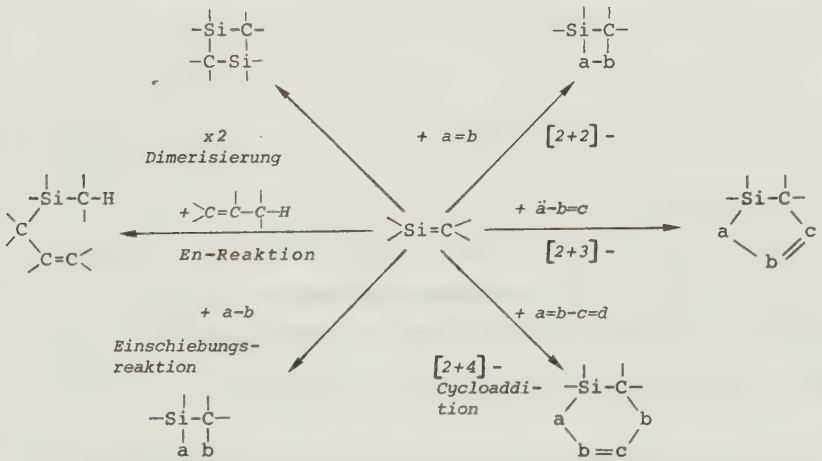


1

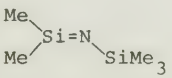
genutzt werden, allerdings nicht im Falle X=Tos, sondern im Falle X=Hal, OR'(R'=Tos, $PO(OPh)_2$, PO(OPh)Ph, $POPh_2$. Das durch ge-

eignete Fänger eindeutig nachweisbare, in Abwesenheit eines Reaktanden dimerisierende Silaethen 1 setzt sich, wie des weiteren gefunden wurde, mit Olefinen >C=C-C-H zu En-Reaktionsprodukten, mit Einfachbindungssystemen a-b zu Einschiebungsprodukten und mit Doppelbindungssystemen zu [2+2] -, [2+3] - sowie [2+4] - Cycloaddukten um.

Die in folgendem Schema zusammengefaßten Reaktionen von 1 charakterisieren das wohl "typische", bisher unbekannte Reaktionsverhalten von Silaethenen:



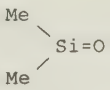
Im Zuge der Untersuchungen zur Reaktivität von 1 wurde dann im Cycloaddukt aus 1 und $Ph_2C{=}N(SiMe_3)$ eine weitere Quelle für 1 aufgefunden (reversibler Zerfall des Adduktes oberhalb 120°C). Darüberhinaus konnten zwei Quellen für das bisher kaum bekannte Silaketimin:



2

entdeckt und damit die Reaktivität von 2 studiert werden. 2 entsteht nämlich bei der Thermolyse des [2+2]- Cycloaddukts aus 1 und $Me_3Si-N=N-SiMe_3$ [12] oberhalb 60°C bzw. bei der Thermolyse des [2+3] - Cycloaddukts aus 1 und Me_3SiN_3 oberhalb - 5°C.

Möglicherweise bildet sich unter geeigneten Bedingungen bei der Thermolyse des [2+2] - Cycloaddukts aus 1 und Benzophenon sowie des [2+3] - Cycloaddukts aus 1 und N_2O das sehr reaktive Silaketon:



3

Im Zusammenhang mit Studien zur Reaktivität von 1 und 2 ergab sich eine Abnahme der Tendenz zur Cycloadditionsreaktion (eingeschlossen En-Reaktion) in der Reihe 1,2,3 (ausgeschlossen Polymerisation). Im gleichen Umfang wächst die Tendenz der Verbindungen, sich in a-b-Einfachbindungen einzuschieben.

Gemäß dem Besprochenen unterteilt sich nachfolgende Doktorarbeit in drei Hauptabschnitte: Darstellung und Reaktivität des Silaethens 1, Darstellung und Reaktivität des Silaketimins 2 und Versuche zur Darstellung des Silaketons 3.

B. Allgemeiner Teil

1. Darstellung und Reaktivität des Silaethens $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$

1.1. Darstellung von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$

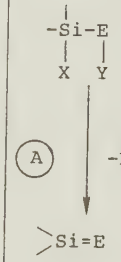
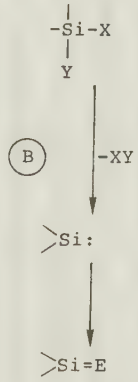
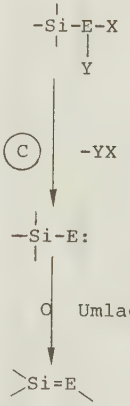
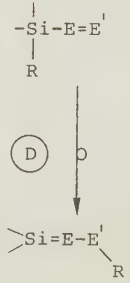
1.1.1. Vorbemerkungen zu Synthese und Darstellung von Silaethenen

a. Literaturübersicht über die Darstellung von Silaethenen

Seit 1966, ein Jahr nachdem kohlenstoffanaloge p_π -p_π - gebundene Silaethene mit $\rangle Si{=}C\langle$ -Atomgerüst als "non existent" betrachtet wurden[59], ist das intermediäre Auftreten von $Me_2Si{=}CH_2$ bei der Gasphasenpyrolyse von 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan von Gusel'nikov et al. aufgrund kinetischer Daten[2,3] eindeutig gesichert. Daraufhin begann eine stürmische Entwicklung der Synthesemethoden für ungesättigte Siliciumverbindungen. Bis heute sind vier verschiedene thermische oder photolytische Darstellungsmöglichkeiten für Moleküle mit Si=E-Doppelbindung bekannt geworden (E=C,N,O,Si,S): Drei Eliminierungs- und eine Umlagerungsreaktion (vgl.Tabelle 1):

Tabelle 1: In der Literatur beschriebene sowie eigene Synthesewege für ungesättigte Siliciumverbindungen (E=C,N,O,Si,S)

Synthesetyp

ß-Eliminierung	α-Eliminierung am Si	α-Eliminierung am E	1,3-Umlagerung
			
XY = En[a] : A_1 = 1,3-Dipol[b] : A_2 = Aromat[c] : A_3 = Ring[d] : A_4 = MX[e] : A_5 = An[f] : A_6	Umlagerung : B_1 Dimerisierung: B_2 + E : B_3		

Anmerkungen zu Tabelle 1:

Syntheseweg A (ß-Eliminierung):

"Klassisches"und zugleich wichtigstes Syntheseverfahren für ungesättigte Siliciumverbindungen, die auf diesem Wege oft in sehr hohen Ausbeuten anfallen. Je nach Art des abgespaltenen Teilchens XY unterscheidet man hier zweckmäßig zwischen sechs verschiedenen Möglichkeiten:

a) Syntheseweg A_1 (Abspaltung eines Ens):

Die vielfach durchgeführte Abspaltung eines Olefins $\rangle C{=}C \langle$ aus Silacyclobutanen hat den prinzipiellen Nachteil, daß in der Gasphase gearbeitet werden muß. Bei eigenen Untersuchungen konnte eine Verbindung mit Si=C-Doppelbindung durch Abspaltung eines Ketimins $\rangle C{=}N \diagdown$ aus dem entsprechenden Vierring erstmals in organischen Lösungsmitteln synthetisiert werden (s.Kap.1.1.3). Ferner konnte die Bildung eines Silaimins $\rangle Si{=}N \diagdown$ sowie eines Silaketons $\rangle Si{=}O$ durch Thermolyse eines Siladiazetidins bzw. Silaoxetans unter Ketimin ($\rangle C{=}N \diagdown$)-Abspaltung bzw. Olefin ($\rangle C{=}C \langle$)-Abspaltung verifiziert werden. (vgl.Kap.2.1.3. bzw. 3.2.) Literaturübersicht s.Tabellen 25-28 auf den Seiten 273-276.

b) Syntheseweg A_2 (Abspaltung eines 1,3-Dipols):

Dieser Syntheseweg wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Im Rahmen unserer Untersuchungen konnten Silaketimine (E=N) sowie - bei geeigneten Versuchsbedingungen - ein Silaketon durch Abspaltung eines Diazomethanderivats aus dem entsprechenden Fünfring synthetisiert werden (vgl.Kap.2.1.2. bzw. Kap.3.3. und 3.4.)

c) Syntheseweg A_3 (Abspaltung eines Aromaten):

Auf diese Weise werden gasphasenpyrolytisch Silaethene (E=C) und Disilene (E=Si) synthetisiert. Literaturübersicht s.Tab.25.

d) Syntheseweg A_4 (Abspaltung eines Rings):

Bisher blieb dieses Prinzip auf die Synthese von Silaketonen durch Gasphasenpyrolyse von Cyclopolysiloxanen beschränkt. Literaturübersicht s. Tab.28.

e) Syntheseweg A_5 (Abspaltung eines Salzes MX):

Dieses Syntheseprinzip ist für Silaethene Gegenstand nachfolgender Arbeit, weitere Anwendungen sind in der Literatur für Silaethene (s.Tab.25) und Silaketimine (s.Tab.27) verzeichnet. Es gestattet, genannte Verbindungen unter milden Bedingungen für chemische Umsetzungen zugänglich zu machen.

Formal eine MX-Abspaltung ist die Fragmentierungsreaktion

die bisher nur für Silaethene Anwendung fand. Da sie aber nur durch starke Basen (Alkoholate) in protischen Lösungsmitteln (Alkoholen) eingeleitet wird, bleiben die chemischen Möglichkeiten wegen sofortiger Addition des Alkohols an das Silaethen äußerst begrenzt. Literatur s.Tab.25.

f) Syntheseweg A_6 (Abspaltung eines Ans):

Hier werden im Zuge von mehreren radikalischen Einzelschritten Neutralmoleküle (z.B. CH_4, Me_3SiH) bei sehr hohen Temperaturen in der Gasphase abgespalten. Wegen oft nur sehr geringer Aus-

beuten an Silaethenen besitzt dieses Verfahren keine präparative Bedeutung. Literatur s.Tab.25 und 26.

Syntheseweg B (α-Eliminierung am Si):

Fand bisher nur begrenzte Anwendung bei der Darstellung von Disilenen (Si=Si,B_2) und Silaketonen (B_3), nicht jedoch bei Silaketiminen. Eine untergeordnet ablaufende Silylenumlagerung (B_1) gemäß $:\underset{|}{Si}-E- \longrightarrow \rangle Si=E$ wurde bisher nur einmal beobachtet. Literatur s.Tab. 25 und 28.

Syntheseweg C (α-Eliminierung am E):

Relativ selten angewendetes Verfahren für Silaethene und Silaketimine, hat aber bisher einziges IR-Spektrum eines photolytisch erzeugten Silaethens ermöglicht. Literatur s.Tab.25-27.

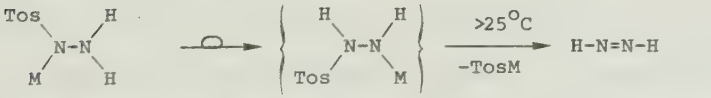
Syntheseweg D (1,3-Umlagerung):

Dieses Reaktionsprinzip findet hauptsächlich in der Photochemie Anwendung, ist nach A das zweitwichtigste Syntheseverfahren und wurde bisher ausschließlich für Silaethene verwendet, bringt aber manchmal nur geringe Ausbeuten. Literatur s.Tab. 25 und 26.

Die thermisch und photolytisch gemäß A-D erzeugten Silaethene, einschließlich eigener Darstellungen sind den Tabellen 25 und 26 auf S. 273 und 274 zu entnehmen.

b. Silaethen-Synthese: Eigene Überlegungen

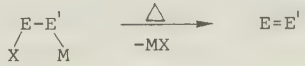
Die Thermolyse von Alkalimetalltosylhydraziden, die gemäß



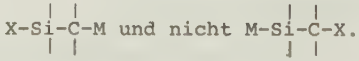
(2)

M=Li,Na,K

zur erstmaligen Isolierung des hochreaktiven, ab ca. -180°C thermolysierenden Grundkörpers der Azoverbindungen führte[11], legte den Gedanken nahe, auch andere "instabile" Doppelbindungsmoleküle, z.B. Silaethene auf diese Weise unter milden Bedingungen gemäß



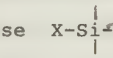
zu synthetisieren. Zu Beginn dieser Arbeit standen für die Darstellung von Silaethenen (E=>Si, E' =C<) nur pyrolytische ß-Eliminierungs-Verfahren zur Verfügung (MX=Alken), die ausschließlich bei hohen Temperaturen (>400°C) die gewünschten Silaethene erbrachten. Der dabei erforderliche experimentelle Aufwand war sehr groß (Pyrolyseofen, Vakuum-Flow-System etc.) im Verhältnis zu den Möglichkeiten, die Silaethene weiter chemisch umzusetzen (oft relativ geringe Ausbeuten an Silaethen, Nachweis und Isolierung thermolabiler Silaethenprodukte unmöglich). Wir dachten deshalb daran, durch geeignete (elektronegative) Reste X und (elektropositive) Reste M die Aktivierungsenergie für die zum Silaethen führende ß-Eliminierung so zu erniedrigen, daß diese bereits bei tiefen Temperaturen in organischen Lösungsmitteln erfolgt. Gemäß der Elektronegativität von Si und C ist dabei die günstigste Generatorkonstitution sicher



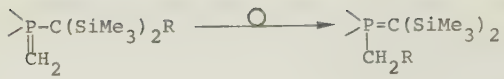
Die nächste Überlegung galt der Generatordarstellung, insbesondere der C-Metallierungsreaktion. Diese mußte, da ja Tieftemperaturgeneratoren für >Si=C< aufgebaut werden sollten, bei tiefen Temperaturen noch ausreichend rasch und quantitativ ablau-

fen. Beide Voraussetzungen erfüllt in nahezu idealer Weise folgender, von Wittig[63] und Gilman[64] erstmals entdeckte Halogen-Lithium-Austausch, der selbst bei Temperaturen $< -110^{\circ}C$ in kinetisch-kontrollierter Reaktion[65] gemäß

R=Me, n-Bu, t-Bu, Ph

die gewünschten Lithiumverbindungen in hoher Ausbeute liefert[66]. Ausgangsprodukt des Silaethengenerators ist mithin zweckmäßigerweise  .

Als Substituenten am Silicium boten sich Methylgruppen an. Bezüglich der Substituenten am Kohlenstoff wurden 2 Extreme gewählt: Sehr kleine und sehr große Substituenten. Im Falle von H sollte ein möglichst leichtflüchtiges Silaethen $Me_2Si{=}CH_2$ gebildet werden, welches möglicherweise ähnlich wie Diimin nach seiner Generierung durch Aufkondensieren auf kalte Fenster isolierbar sein sollte. Tatsächlich konnte eine Verbindung $XSiMe_2CH_2Li$ ($X=Ph_2PO_2$) bei $-100^{\circ}C$ dargestellt werden, sie zersetzt sich aber bei $-74^{\circ}C$ im Zuge bimolekularer nucleophiler Substitutionsreaktion zu 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan. Im Falle von Me_3Si-Substituenten konnte diese bimolekulare Ringschlußreaktion unterbunden werden, wohl wegen der gegenüber H ungleich höheren sterischen Hinderung der Me_3Si-Gruppe und elektronischer Stabilisierung der Carbanionladung durch die Me_3Si-Gruppe (vgl. silylierte Phosphinmethylene[84]):



(R = Me, $SiMe_3$)

Beide Effekte bewirken eine Minderung der Substitutionsfreudigkeit des Carbanions. Tatsächlich erwiesen sich Verbindungen des Typs $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ als brauchbare und präparativ einfach einsetzbare Tieftemperaturgeneratoren für $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ (für X siehe unten)

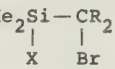
c. Zum Nachweis von Silaethenen

Da bis heute noch kein bei Raumtemperatur metastabiles Silaethen synthetisiert werden konnte, kommen "klassische" Nachweisverfahren wie Verbrennungs- und Röntgenstrukturanalyse zum Nachweis von Silaethenen nicht in Frage. Über einen direkten IR-spektroskopischen Nachweis von Tieftemperaturmatrix-isoliertem $Me_2Si{=}CMeH$ wurde berichtet[8]. Der indirekte Nachweis kann über kinetische Messungen erfolgen (Reaktionsordnung, Aktivierungsparameter); sie sicherten erstmals das Auftreten von $Me_2Si{=}CH_2$ als Produkt der pyrolytischen Silacyclobutanzersetzung[3]. Auch aus der Gleichartigkeit von Konkurrenzreaktionen von Silaethenen, generiert aus verschiedenen Quellen, läßt sich indirekt auf eine Silaethen-Zwischenstufe schließen.

1.1.2. Darstellung von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ durch LiX-Eliminierung aus $Me_2SiX\text{-}CLi(SiMe_3)_2$

1.1.2.1. Mögliche Silaethengeneratoren $Me_2SiX\text{-}CMR_2$

Als prinzipiell geeignete Silaethengeneratoren erschienen uns Verbindungen der Formel $Me_2SiX\text{-}CMR_2$ (X=elektronegativer Rest, M=Alkalimetall oder MgBr), die durch Abspaltung von thermodynamisch "stabilem" MX das "instabile" Silaethen $Me_2Si{=}CR_2$ bilden sollten. Nachstehend sind mögliche Vorstufen $Me_2SiX\text{-}CBrR_2$ angeführt, die durch Halogen-Metallaustausch bzw. Lithiadierung sowie Grignardierung in die möglichen Silaethengeneratoren übergeführt werden sollten.



R = H, $SiMe_3$

X = NR''_2, OR', SR"; F, Cl, Br

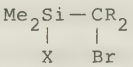
R' = Me, Ph
= p-TolSO, MesSO
= p-$TolSO_2$, $MesSO_2$
= $P(O)Ph_2$, P(O)(OPh)Ph
= $P(O)(OPh)_2$

R" = Me, Ph

Die folgenden Abschnitte behandeln Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen $Me_2SiX\text{-}CBrR_2$, ihre Überführung in mögliche Silaethengeneratoren $Me_2SiX\text{-}CMR_2$ und deren chemisches und thermisches Verhalten.

1.1.2.2. Darstellung und Eigenschaften von $Me_2SiXCBrR_2$-($X=Cl, MesSO_2, Ph_2PO_2$ für R=H sowie X=F,Cl,Br, MeO, PhO, PhS, p-$TolSO_2$, p-$TolSO_3$, $MesSO_3$, $(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$, Ph_2PO_2 für $R=SiMe_3$-

Als günstige Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Silylestern erwiesen sich die α-Brommethylhalogensilane der Formel

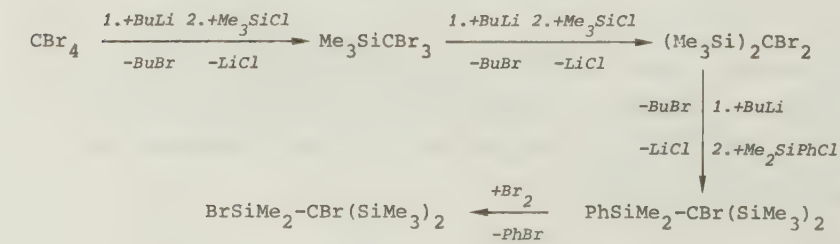


Während die einfache Synthese von $ClSiMe_2CH_2Br$ (X=Cl,R=H) aus Trimethylchlorsilan nach der Reaktionsgleichung

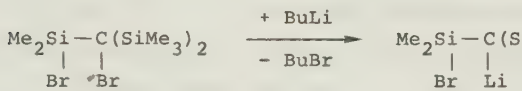
$$2\ Me_3SiCl + Br_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} 2\ ClSiMe_2CH_2Br + 2\ HCl$$

seit längerem[68] bekannt ist, mußte für X=Br,R=$SiMe_3$, ausgehend von Bis(trimethylsilyl)dibrommethan[69], $(Me_3Si)_2CBr_2$, ein neuer Syntheseweg entwickelt werden, der das gewünschte Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylbromsilan Me_2SiBr-$CBr(SiMe_3)_2$ in hohen Ausbeuten liefert (vgl.C.2.3.2. und C.2.3.3.).

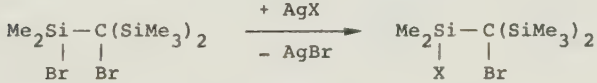
Syntheseweg:



Das durch Bromspaltung[70]* erhaltene, gut kristallisierende Bis-(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylbromsilan ist die erste, in Substanz rein isolierte Verbindung der Bis(trimethylsilyl)brom-methylhalogensilane[71] und stellt in zweifacher Hinsicht eine wertvolle Ausgangsverbindung zur Erzeugung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen dar:
Erstens läßt sie sich durch Halogen-Metallaustausch mit n-Butyl-lithium in einen bei ca. -70°C thermolysierenden "Silaethengene-rator" gemäß



überführen (vgl.1.1.2.3.) und zweitens läßt sich das siliciumge-bundene Brom durch die "Silbersalzmethode"[72] leicht gegen andere elektronegative Reste X (X=p-TolSO$_2$, p-TolSO$_3$, MesSO$_3$, (PhO)$_2$(O)PO, Ph(PhO)(O)PO, Ph$_2$(O)PO, F[74], Cl[74]) gemäß



substituieren (vgl.C.2.3.4.), wobei neuartige Silylester gebil-det werden, die ihrerseits durch Halogen-Metallaustausch in Sila-ethangeneratoren übergeführt werden können (vgl.1.1.2.3.).

---

*Bei Verwendung von JCl[73]74) gelangt man hier zu Me$_2$SiCl-CBr(SiMe$_3$)$_2$ (vgl. Versuch 56).

Im weiteren fanden noch folgende Darstellungsmethoden für Silylester bzw. Silylether aus Halogensilanen Berücksichtigung:
Die Silylierung von Säuren mit Silylaminen[75] gemäß

$$2\ R'OH + R''_2NSiMe_2\text{-}CBrR_2 \longrightarrow R'OSiMe_2CBrR_2 + H_2NR''_2{}^+OR'^-$$

wurde im Falle R=H, R'=MesS(O) und R"=Et durchgeführt. Es bildet sich in hoher Ausbeute der gewünschte Mesitylen-sulfinsäure-brommethyldimethylsilylester $MesS(O)OSiMe_2CH_2Br$ (vgl.C.2.3.4.). Wegen des doppelten Bedarfs an Säurekomponente und einer Arbeitsstufe mehr (Bildung des Silylamins gemäß $Et_2NLi + ClSiMe_2CH_2Br \longrightarrow Et_2NSiMe_2CH_2Br + LiCl$[75]) fand diese Methode keine weitere Anwendung.

Die Substitution des siliciumgebundenen Halogenatoms durch Alkaliamide[75] bzw. Alkalialkoholate[75] gemäß

$$\underset{\text{Hal}\quad\text{Br}}{Me_2Si\text{—}CR_2} \xrightarrow[-\ HalM]{+\ XM} \underset{X\quad\text{Br}}{Me_2Si\text{—}CR_2}$$

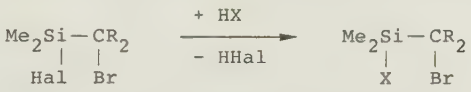
wurde im Falle Hal=Br und R=$SiMe_3$ mit XM=PhONa bzw. Me_2NLi durchgeführt.* Während der Umsatz mit Natriumphenolat quantitativ den gewünschten Phenylether (vgl.C.2.3.5.) ergibt, führt der Umsatz mit Lithiumdimethylamid zu mehreren Produkten, die möglicherweise u.a. über einen Lithium-Bromaustausch am C-Atom entstanden sind. Da nur quantitativ verlaufende Darstellungsmethoden für

---

* Bei Verwendung von PhSNa entsteht quantitativ $PhSSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$[74].

$Me_2SiX\text{-}CBrR_2$ von Interesse waren, wurde diese Reaktion nicht weiter untersucht.

Der nucleophile Austausch des Halogens[75] gemäß



wurde im Falle Hal=Br, R=$SiMe_3$ und XH=PhOH bzw. MeOH versucht. Lediglich Methanol setzte sich bei Raumtemperatur glatt mit $Me_2SiBr\text{-}CBr(SiMe_3)_2$ unter Bildung des Methylsilylethers (vgl. C.2.3.6.) um. Bei Verwendung des schwächer nucleophilen Phenols trat selbst bei längerem Rückflußkochen in THF keine Reaktion ein.

Umseitige Tabelle gibt eine Übersicht über die dargestellten Verbindungen:

Tabelle 2: Zusammenfassung und physikalische Eigenschaften der dargestellten Verbindungen $XSiMe_2CR_2Br$

X =	R =	Darst. s.	Lsm.	Chem. shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhält.	Fp./Kp./Sbp.
Cl	H	l.c. 68	CCl_4	32,2; 155,2	3 : 1	$Kp._{740}$: 130°C
$MesSO_2$	H	C.2.3.4.	CCl_4	26,8; 135 ; 153 ; 405	6 : 3 : 8 : 2	Fp. : < 0°C
Ph_2PO_2	H	C.2.3.4.	Et_2O	21,4; 158 ; 455 (M)	3 : 1 : 5	Fp. : 30°C
			C_6H_6	17,3; 145	3 : 1	
F	$SiMe_3$	l.c. 74	Et_2O	15,6;16,1(D;J=0,5Hz);21,8;29,4(D;J=7,6Hz)	3 : 3 : 1 : 1	Fp. : 147°C
			C_6H_6	12,8;13,5(D;J=0,7Hz);16,3;24.2(D;J=7,9Hz)	3 : 3 : 1 : 1	Sbp. : 80°/HV
Cl	$SiMe_3$	l.c. 74	Et_2O	18,6; 37,3	3 : 1	Fp. : n.b.
			C_6H_6	15,6; 32,2	3 : 1	Sbp. : 90°/HV
Br	$SiMe_3$	C.2.3.3.	Et_2O	19,9; 45,9	3 : 1	Fp. : 152°C
			C_6H_6	17,2; 40,2	3 : 1	Sbp. : 110°/HV
MeO	$SiMe_3$	C.2.3.6.	Et_2O	13,8; 19,0 -	3 : 1	Fp. : 156°C
			C_6H_6	16,2; 17,3; 209	6 : 2 : 1	Sbp. : 50°/HV
PhO	$SiMe_3$	C.2.3.5.	Et_2O	18,7; 25,7; 420 (M)	18 : 6 : 5	Fp. : 9°C
			C_6H_6	18,4; 23,0 -	3 : 1	Kp. : 90°/HV

PhS	$SiMe_3$	l.c. 74	Et_2O	21,0; 21,7; 456 (M)	18:6:5	Fp. : 31°C
			C_6H_6	22,7; 24,2 -	3:1	
p-$TolSO_2$	$SiMe_3$	C.2.3.4.	Et_2O	9,7; 11.4; 28,4; 33,6; 142; 447 (M)	9:9:3:3:3:4	Fp. : 43°C
			C_6H_6	10,2; 12,2; 33.2; 35,0; 116; -	3:3:1:1:1	
p-$TolSO_3$	$SiMe_3$	C.2.3.4.	Et_2O	10,5; 35,4; 145 ; 454 (M)	9:3:3:4	Fp. : 89°C
			C_6H_6	9,8; 39,8; 118 -	3:1:1	
$MesSO_3$	$SiMe_3$	C.2.3.4.	Et_2O	11,7; 37,3; 136 ; 160 ; 404	18:6:3:6:2	Fp. :111°C
			C_6H_6	10,6; 42,1; 115 ; 165 ; 402	18:6:3:6:2	
$(PhO)_2PO_2$	$SiMe_3$	C.2.3.4.	Et_2O	14,9; 32,1; 435 (M)	9:3:5	Fp. : 29°C
			C_6H_6	14,9; 35,6 -	3:1	
$(PhO)PhPO_2$	$SiMe_3$	C.2.3.4.	Et_2O	12,5; 13,1; 28,5; 33,1; 455 (M)	9:9:3:3:10	Fp. : < 0°C
			C_6H_6	13,4; 13,9; 34,7; 40.0 -	3:3:1:1	
Ph_2PO_2	$SiMe_3$	C.2.3.4.	Et_2O	12,1; 28,2; 462 (M)	9:3:5	Fp. : 63°C
			C_6H_6	12,1; 36,3 -	3:1	

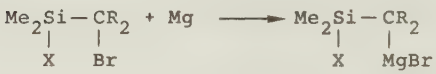
Die physikalisch charakterisierten Verbindungen $Me_2SiX\text{-}CBrR_2$ von Tabelle 2 sind teilweise sehr leicht hydrolysierbare Substanzen. Die Hydrolyse führt im Falle von R=H zum Disiloxan $(BrCH_2Me_2Si)_2O$[68], im Falle von R=$SiMe_3$ zum entsprechenden Silanol $HOSiMe_2\text{-}CBr(SiMe_3)_2$ (vgl.C.2.3.4.).
Es ist die Hydrolisierbarkeit von

$p\text{-}TolSO_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2 > (PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2 >$
$Ph_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ und von
$Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Br > Ph_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$

Eingehender wurden die Metallierungsreaktionen untersucht:

1.1.2.3. Darstellung von $Me_2SiX\text{-}CR_2M$

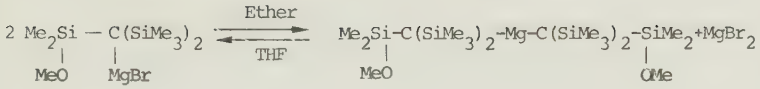
Die Grignard-Reaktion[76] nach



war erfolgreich bei:

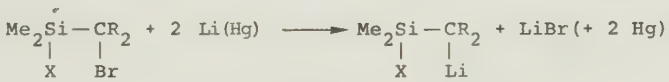
X	R	Lösungsm.	Produkt	Versuch Nr.
MeO	$SiMe_3$	Ether	$(Me_2SiX\text{-}CR_2)_2Mg$	6
MeO	$SiMe_3$	THF	$Me_2SiX\text{-}CR_2MgBr$	7

In jedem Fall tritt bereits bei RT eine vollständige Reaktion mit dem Magnesium ein, bei Verwendung von THF als Lösungsmittel liegt das Schlenk-Gleichgewicht[77]



auf der linken, während bei Verwendung von Ether ausfallendes $MgBr_2 x 2\ Et_2O$ das Gleichgewicht nach rechts verschiebt.
Zur Thermolyse der Grignard-Verbindungen siehe Kap.1.1.2.5.

Die Lithiadierung mittels Lithium[78] bzw. Lithiumamalgam gemäß



wurde in 2 Fällen untersucht.

X	R	Versuch Nr.
$p\text{-TolSO}_2$	$SiMe_3$	12
$p\text{-TolSO}_3$	$SiMe_3$	12

Tatsächlich gelingt es, mit Lithiumamalgam den gewünschten Halogen-Metallaustausch herbeizuführen. Die entstehenden Lithiumverbindungen erwiesen sich aber bei den Versuchsbedingungen (RT) als instabil (vgl.Kap.1.1.2.5.) und zerfielen zu etwa 50% unter LiX-Abspaltung in sich dimerisierendes Silaethen. In etwa gleicher Ausbeute bildet sich das Disiloxanderivat $[HC(SiMe_3)_2 - SiMe_2]_2O$ im Zuge von ungeklärten, möglicherweise radikalisch verlaufenden Reaktionsschritten.

Wegen der selbst bei RT relativ langsam ablaufenden, heterogenen Reaktion zwischen Metall und Brommethylverbindung besitzen diese Methoden keinen präparativen Wert für die Darstellung von Tieftemperaturgeneratoren $XSiMe_2$-CR_2M (vgl.Kap.1.1.2.5.) für Silaethene. Immerhin konnte die Existenz der auf anderem Wege nicht zugänglichen (s.unten) Verbindung $TosSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (X=Tos, R=$SiMe_3$), die formal dem Diimingenerator $TosN_2H_2Li$[79] entspricht, wahrscheinlich gemacht werden.

Die für die Synthese von Dimethyl-lithiummethylsilylestern des Typs $XSiMe_2CLiR_2$ präparativ wichtigste Reaktion ist die "Wittig-Gilman-Reaktion"[63,64], die selbst bei Temperaturen von unter -100°C rasch gemäß

$$\begin{array}{c} Me_2Si-CR_2 \\ | \quad | \\ X \quad Br \end{array} \xrightarrow[- \text{ n-BuBr}]{+ \text{ n-BuLi}} \begin{array}{c} Me_2Si-CR_2 \\ | \quad | \\ X \quad Li \end{array} \qquad (4)$$

abläuft und die gewünschten Lithiumverbindungen in hohen Ausbeuten liefert (vgl.Tab.3).

Tabelle 3: Überblick über die gemäß (4) dargestellten Lithiumverbindungen $XSiMe_2$-CR_2Li und Reaktionsbedingungen

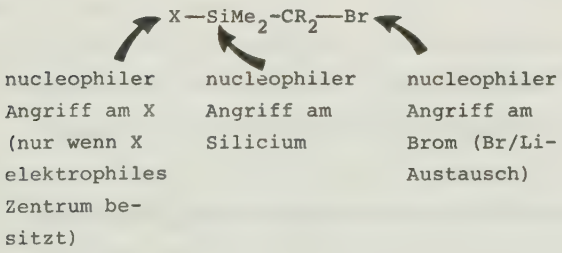
X	R	Reaktions-Temp.	Lösungsmittel	Vers.Nr./Lit.
$Ph_2P(O)O$	H	-100°C	Ether	10
F	$SiMe_3$	-115°C	Ether/THF	l.c. 74
Cl	$SiMe_3$	-115°C	Ether/THF	l.c. 74
Br	$SiMe_3$	-115°C	Ether/THF	18
MeO	$SiMe_3$	- 78°C	Ether	5

Fortsetzung Tabelle 3:

X	R	Reaktions-Temp.	Lösungsmittel	Vers.Nr./Lit.
PhO	$SiMe_3$	- 78°C	Ether	8
PhS	$SiMe_3$	n.b.		l.c. 74
p-$TolSO_2O$	$SiMe_3$	-115°C	Ether/THF	19
$MesSO_2O$	$SiMe_3$	-115°C	Ether/THF	20
$(PhO)_2P(O)O$	$SiMe_3$	- 78°C	Ether	21
$Ph(PhO)P(O)O$	$SiMe_3$	- 78°C	Ether	22
$Ph_2P(O)O$	$SiMe_3$	- 78°C	Ether	23

In Substanz isoliert wurden bislang die Verbindungen mit R = $SiMe_3$, und X = MeO, PhO (Vers.Nr.5,8) sowie X = Ph_2PO_2 (Vers.Nr.23), die als farblose, kristalline Festkörper anfallen. $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ ist darüberhinaus die einzige, in Substanz isolierte Silaethenquelle der Formel $XSiMe_2CR_2Li$.

Außer unter Brom-Metallaustausch können Lithiumalkyle (hier meist n-BuLi) als nucleophile Agentien noch auf zwei Wegen mit $Me_2SiX\text{-}CBrR_2$ reagieren:



Eine beobachtbare Nebenreaktion geht auf den nucleophilen Angriff von n-Butyllithium am Silicium gemäß

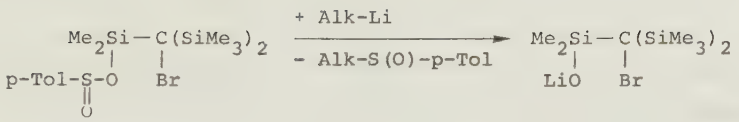
zurück. Sie tritt bevorzugt bei Silylestern mit weniger basischem X (X=Br, p-$TolSO_3$, $MesSO_3$ vgl.Versuch Nr. 13) auf. Durch geeignete Reaktionsbedingungen (Temperaturerniedrigung, Verwendung von THF/Ether als Lösungsmittel) läßt sich diese Reaktion bei den genannten Substituenten X praktisch völlig unterdrücken. Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die Ausbeute am Substitutionsprodukt bei der Reaktion von n-BuLi mit $BrSiMe_2$-$CBr(SiMe_3)_2$ (X=Br, R=$SiMe_3$) bei Variation des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur T:

T(^oC)	Lsm.	% Si-Subst.	% Br-Li-Austausch	Vers.Nr.
-115	Et_2O/THF	< 2*	>98	18
-115	Ether	22	78	26
- 78	Ether	60	40	13

*^{1}H-NMR-Erfassungsgrenze

Offenbar ist in vorliegendem Falle die Aktivierungsenergie für die Bu-Substitution am Si nur wenig höher als für die Substitution am Brom. "Freie" Bu^--Anionen greifen bevorzugt am Br an.

Eine nucleophile Substitution am Substituenten X wurde nur bei Sulfinsäurederivaten Me_2SiX-$CBr(SiMe_3)_2$ (X=Tos, $MesSO_2$) beobachtet, was die Verwendung dieser Substanzen als Vorstufe eines Silaethengenerators unmöglich macht:



Das dabei entstehende Silanolat wurde mit Trimethylchlorsilan in die entsprechende Disiloxanverbindung $Me_3SiOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ übergeführt und charakterisiert. Bei Verwendung des "sperrigeren" tert-Butyllithiums wird der prozentuale Anteil der Substitution am Schwefel zwar etwas erniedrigt, gleichzeitig kann tert-Butylbromid ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (bei n-BuBr ist dies wegen der vom Lösungsmittel überdeckten Signallagen nicht möglich), was ein sicherer Hinweis für einen Br-Li-Austausch ist. Die Verwendung von Methyllithium führt ausschließlich zur Substitution am Schwefel. Nachstehende Tabelle informiert über Ausbeuten der S-Substitution an verschiedenen Sulfinsäureestern unter Variation von Alkyllithium.

X	R	Alkyl-Li	% S-Substit.	Vers. Nr.
$MesSO_2$	H	MeLi	100	1
$p\text{-TolSO}_2$	$SiMe_3$	MeLi	100	2
$p\text{-TolSO}_2$	$SiMe_3$	n-BuLi	60	4
$p\text{-TolSO}_2$	$SiMe_3$	tert-BuLi	40	4

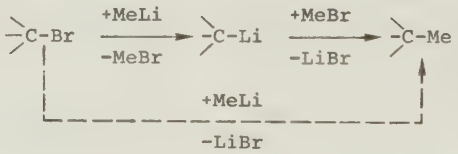
Die bei Versuch 4 noch entstandenen Produkte ließen sich nicht identifizieren. Das vollständige Fehlen von $(Me_2Si\text{-}C(SiMe_3)_2)_2$ - Hinweis auf intermediär gebildetes Silaethen* - läßt jedoch auf

*Auch bei Zugabe von überschüssigem Dimethylbutadien erhält man kein Silaethen-Abfangprodukt (vgl. Versuche 26-29).

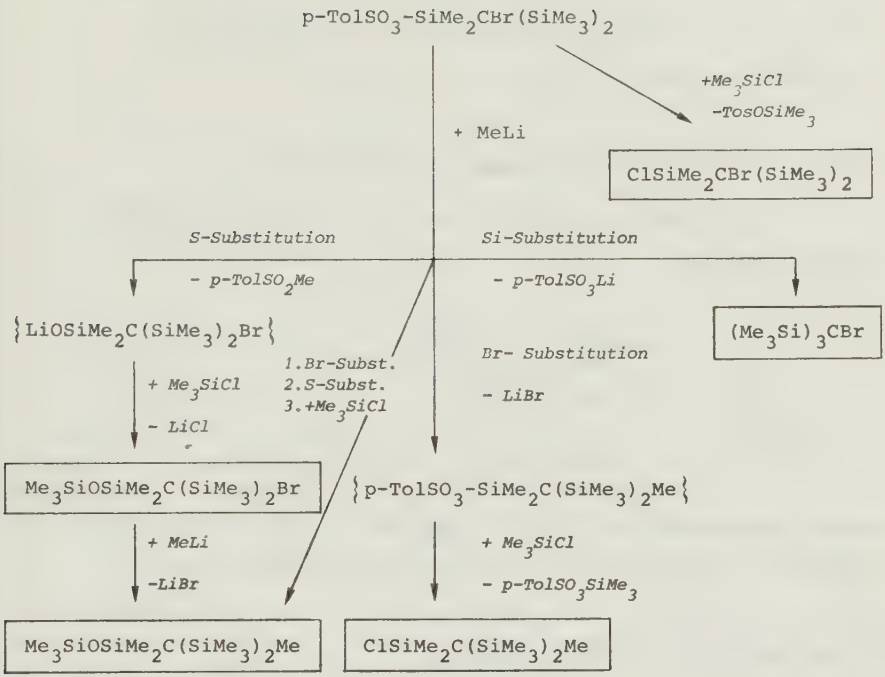
weitere ungeklärte Reaktionen am elektrophilen Schwefel^{IV} schließen.

Im Gegensatz dazu steht die Möglichkeit, p-Tol$SO_2N_2H_3$ mit n-Butyllithium zur Diiminquelle $TosN_2H_2Li$ zu metallieren[79]. Der Grund dafür dürfte die unterschiedliche Konstitution der Tosylverbindungen sein. Tosylhydrazid ist ein Sulfonsäurehydrazid, $TosSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ demgegenüber aber ein Sulfinsäuresilylester[72].

Die Reaktion von Methyllithium mit dem Sulfonsäuresilylester p-TolSO_3SiMe_2-$CBr(SiMe_3)_2$, gefolgt von der Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Trimethylchlorsilan brachte ein kompliziertes Ergebnis. Das vollständige Fehlen eines Silaethen-Dimerisierungsprodukts $[Me_2Si\text{-}C(SiMe_3)_2]_2$ (vgl.Kap.1.1.2.5.) deutet darauf hin, daß der mögliche Halogen-Metallaustausch entweder mit einer vor der eigentlichen Generatorthermolyse (vgl.Kap.1.1.2.5.) erfolgenden Wurtz-Fittig-Reaktion gemäß

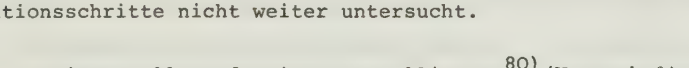


gekoppelt ist, oder daß das stark nucleophile Methylithium Brom direkt substituiert (gestrichelter Pfeil "Br-Substitution"). Daneben sind noch S- und Si-Substitution, sowie Reaktion von Me_3SiCl mit dem Silylester nachzuweisen, sodaß folgender Reaktionsverlauf vorliegt (Versuch 3):



Eingerahmte Verbindungen wurden massenspektrometrisch ermittelt. Da die Zielsetzung der Arbeit die Darstellung von Silaethengeneratoren war, wurde dieses System zur Sicherung der einzelnen Reaktionsschritte nicht weiter untersucht.

In einem Fall wurde eine Ummetallierung[80] (Versuch 9) gemäß

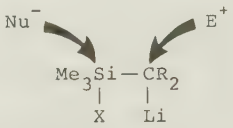


im Falle von R'=Ph, R=$SiMe_3$ versucht. Die aus etherischer Lö-

sung ausgefallene Substanz erwies sich als Gemisch aus beiden Edukten, das keine anderen Thermolyseeigenschaften als die Lithiumverbindung besaß (vgl.Kap.1.1.2.5.)

1.1.2.4. Chemische Eigenschaften von $Me_2SiX\text{-}CLiR_2$

Das System $Me_2SiX\text{-}CLiR_2$ läßt sich nucleophil und elektrophil angreifen:



Möglich erscheinen auch radikalische Reaktionen des C-Atoms. Darüberhinaus beobachtet man thermische Eliminierung von LiX.

Thermolyse: vgl. nächstes Kapitel

Hydrolyse:

Die Hydrolyse der Lithiumverbindungen $XSiMe_2\text{-}CLi(SiMe_3)_2$ verläuft selbst bei tiefen Temperaturen[81] glatt. Sie bleibt bei den Verbindungen mit Substituenten X=MeO, PhO (vgl.Versuche 5-8; X^- = stark basisch) auf der Stufe $XSiMe_2CH(SiMe_3)_2$ stehen. Die Lithiumsalze mit X=Br, p-$TolSO_3$, $MesSO_3$, $(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$, Ph_2PO_2 (X^-= schwach basisch) werden bei einem Überschuß von Wasser auch an der Si-X-Bindung gespalten. Bei Verwendung des schwächer sauren Protolysemittels Cyclopentadien[74] folgt der Protolyse keine Si-Substitution (X=$(PhO)_2PO_2$). Etherische HCl protolysiert und substituiert gemäß (vgl.Versuch 56):

$$Me_2Si(X)-C(Li)(SiMe_3)_2 \xrightarrow[-\ LiX]{+\ HCl} Me_2Si(Cl)-C(H)(SiMe_3)_2$$

X=$(PhO)_2PO_2$, p-$TolSO_3$

Wurtz-Fittig-Reaktion

Eine Wurtz-Fittig-Reaktion[82] nach

$$R\text{-}Li + Br\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}R' + LiBr$$

wird im Falle von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ beobachtet, wenn der vorausgehende, zur Generatordarstellung Br/Li-Austausch

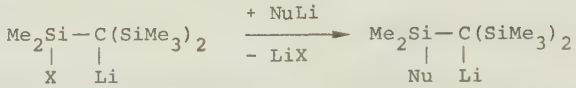
$$XSiMe_2\text{-}C(SiMe_3)_2Br \xrightarrow[-\ BuBr]{+\ LiBu} XSiMe_2\text{-}C(SiMe_3)_2Li$$

Generatoren liefert, die selbst bei RT nur sehr langsam thermolysieren (X=MeO, PhO, Ph_2PO_2). Diese Generatoren reagieren dann, rascher als sie thermolysieren,bei RT (langsam) mit dem beim Br/Li-Austausch gebildeten Butylbromid unter LiBr-Abspaltung ab (falls BuBr nicht abgetrennt wurde). Da die Silylierung mit Me_3SiCl noch langsamer verläuft als die Alkylierung mit BuBr, vermögen nur ganz stabile Lithiumsalze wie $MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit Me_3SiCl (im Verlauf von 48 h in refluxierendem THF) unter LiCl-Abspaltung zu $MeOSiMe_2C(SiMe_3)_3$ (vgl.Versuch 5) zu reagieren.

Nucleophile Substitution am Si

Im Falle von $XSiMe_2CLi(SiMe_3)_2$ (X=Ph_2PO_2,$(PhO)_2PO_2$) erfolgt bei Temperaturen, die deutlich unterhalb der jeweiligen Thermolyse-

temperatur der Silaethengeneratoren liegt (vgl.nächstes Kapitel), nucleophile Substitution gemäß



NuLi=PhOLi, BuLi

Die entstandenen Lithiumverbindungen wurden ihrerseits durch Elektrophile EY (z.B. BuBr, HOH, Me_3SiCl) unter LiY-Abspaltung in die entsprechende Neutralverbindung $NuSiMe_2C(SiMe_3)_2E$ übergeführt:

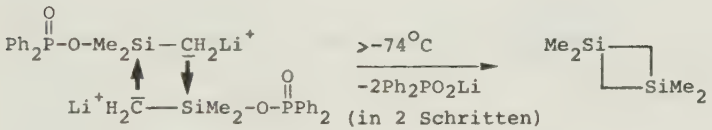
Edukt X =	Nucleophil NuLi	Elektrophil EY	Produkte $NuSiMe_2C(SiMe_3)_2E$	Versuch Nr.
$(PhO)_2PO_2$	BuLi	BuBr	$BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$	14
Ph_2PO_2	BuLi	Me_3SiCl	$BuSiMe_2C(SiMe_3)_3$	15
$(PhO)_2PO_2$	PhOLi	BuBr	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$	16
Ph_2PO_2	PhOLi	BuBr	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$	17
Ph_2PO_2	PhOLi	HOH	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$	17

1.1.2.5. Thermisches Verhalten von $XSiMe_2CR_2M$

a. Thermolyse von $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ (X=Ph_2PO_2, R=H, M=Li)

Nach der Darstellung von $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ aus $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Br$ und n-BuLi gemäß (4) bei -100°C beobachtet man beim Auftauen des Reaktionsgemischs die thermische Zer-

setzung der Verbindung (Abscheidung von etherunlöslichem Lithiumdiphenylphosphinat). Die im Vergleich zu $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$, das unter Bildung eines Silaethens thermolysiert, (s.unten) um mehr als 100°C niedrigere Thermolysetemperatur von $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ wäre bei einem zum Silaethen $Me_2Si{=}CH_2$ führenden, intramolekularen Reaktionsschritt nicht ohne weiteres erklärbar. Um bei der Thermolyse sich möglicherweise bildendes Silaethen chemisch nachzuweisen, wurde die Lithiumverbindung in Gegenwart eines hohen Überschusses an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien thermolysiert (vgl.Versuch 11). Nachdem keine Spur eines [2+4]-Adduktes nachgewiesen werden konnte, ist ein zu 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan führender, intermolekularer Reaktionsschritt (Versuch 10) gemäß



denkbar. (Das Silaethen $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ läßt sich demgegenüber bei entsprechend tiefen Temperaturen mit Dimethylbutadien abfangen (vgl.Versuch 26)).

b. Thermolyse von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2M$ (X=MeO, PhO, M=Li, MgBr, $MgC(SiMe_3)_2SiMe_2X$)

Im einzelnen wurde das Thermolyseverhalten folgender Verbindungen untersucht:

Verbindung	Vers. Nr.
$MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$	5
$MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2MgBr$	7
$(MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2)_2Mg$	6
$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$	8
$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li \cdot t\text{-}BuONa$	9

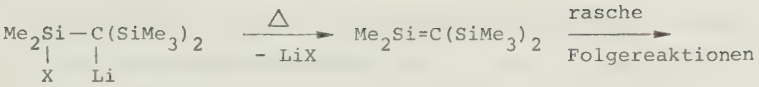
Mit Ausnahme von $MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$, das sich für nachfolgend beschriebene Messungen als zu flüchtig erwies, wurden die Verbindungen im Einlaßsystem des Massenspektrometers erhitzt. In keinem Fall war bis zum Erreichen des Grenzdrucks ($p=5\times10^{-5}$ Torr) eine Eliminierung gemäß

$$Me_2Si(X)-C(M)(SiMe_3)_2 \xrightarrow[-MX]{\Delta} Me_2Si{=}(SiMe_3)_2 \qquad (3)$$

zu beobachten. Die Substanzen sublimierten teilweise unzersetzt in das Einlaßsystem; daneben traten sehr uneinheitliche und komplexe Thermolyseprodukte auf, die nicht auf eine Zersetzung gemäß (3) schließen ließen. Offenbar erfordert im Falle von X=MeO, PhO die Spaltung der Si-O-Bindung eine so hohe Energie, daß nur andere - im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersuchte - Reaktionsschritte ablaufen.

c. Thermolyse von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (X=F, Cl, Br, $p\text{-}TolSO_3$, $MesSO_3$, $(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$, Ph_2PO_2)

Die Thermolyse von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (X s.oben) führt gemäß



zum gewünschten Silaethen. Wie nachfolgend gezeigt wird, nehmen die sehr unterschiedlichen Thermolysetemperaturen mit zunehmender Säurestärke von HX ab:

Tabelle 4: Experimentell ermittelte Thermolysetemperaturen der Silaethengeneratoren (Darstellung s.Kap.1.1.2.3., Tabelle 3)

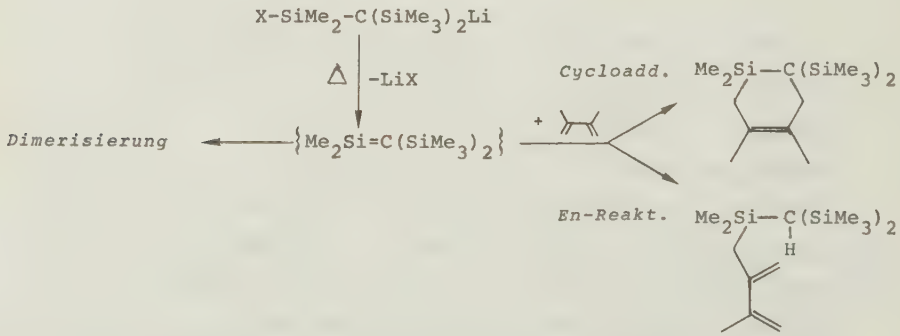
X	T	%$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$*	Vers./Lit.
F	n.b.		l.c. 74
Cl	n.b.		l.c. 74
Br	-70°	100	18
p-TolSO$_3$	-78°	100	19
MesSO$_3$	-78°	100	20
$(PhO)_2PO_2$	-10°	35	21
$(PhO)_2PO_2$	+10°	15	22
Ph_2PO_2	+50°	100	23

*Ausbeute an Dimerem ohne zugesetzten "Abfänger".

Bemerkenswerterweise wird das formale Folgeprodukt des Silaethens, 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disilacyclobutan, im Falle des Phosphorsäurediphenylesters und des Phenylphosphonsäurephenylesters (X=$(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$) nur in relativ niedriger Ausbeute erhalten. Offenbar reagiert das entstehende Silaethen bevorzugt mit den Reaktionsedukten bzw. -produkten ab (vgl.Versuch 54). Die neben dem Disilacyclobutan

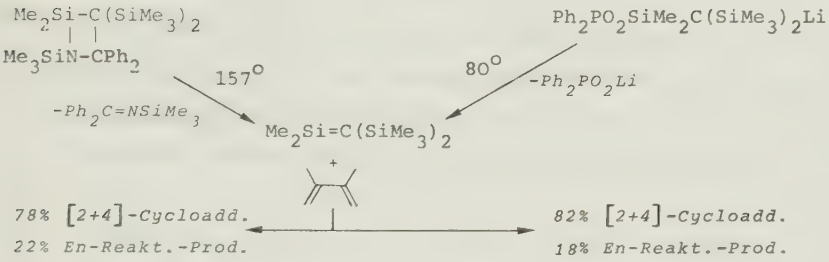
entstehenden Produkte wurden bis auf, in etwa 10%iger Ausbeute gebildetes $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (vgl.Versuch 8), nicht identifiziert. Die ungewünschte Nebenproduktbildung läßt sich durch"Fänger" für das Silaethen quantitativ unterdrücken (vgl.Kap.1.2.)

Den indirekten chemischen Nachweis für das intermediäre Auftreten des Silaethens bei der Thermolyse von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ lieferten die nachfolgend aufgeführten Reaktionen (Versuche 24-67). Hier sei als Beispiel nur die Umsetzung mit Dienen kurz erwähnt: Läßt man einen der in Tabelle 4 angeführten Silaethengeneratoren in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien in etherischer Lösung thermolysieren, so erhält man sowohl ein Diels-Alder- als auch ein En-Reaktionsprodukt (vgl.Versuche 26-29) des Silaethens:

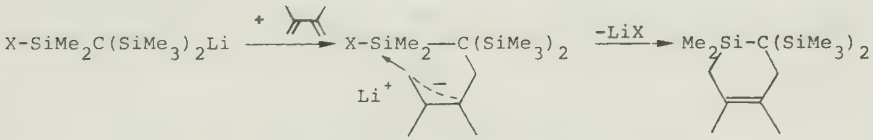


Die Gesamtausbeute an Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt nimmt bezüglich der Ausbeute nebenbei entstehenden Disilacyclobutans bei steigender Thermolysetemperatur zu. Das Ausbeuteverhältnis von Cycloadditions- und En-Reaktionsprodukt ist aber nahezu unabhängig vom beschriebenen Silaethengenerator. Selbst so verschiedene Silaethenquellen wie $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ und im nächsten

Kapitel beschriebenes Silaazetidin ergeben mit Dimethylbutadien vergleichbare Ausbeuten beider Produkte:



Ein denkbarer Alternativmechanismus für die Bildung des Cycloaddukts wäre der nucleophile Angriff des silylsubstituierten Carbanions an einer Doppelbindung des Dimethylbutadiens; das entstehende Allylanion müßte dann seinerseits am Silicium nucleophil angreifen und so unter Ringschluß und LiX-Abspaltung das Silacyclohexen gemäß



bilden.

Mehrere Gründe sprechen gegen diesen Alternativmechanismus:

1) Wie weiter oben beschrieben, liefert das wesentlich nucleophilere, sterisch ungehinderte Carbanion $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ überhaupt kein Cycloadditionsprodukt mit Dimethylbutadien (Es reagiert unter nucleophiler Substitution am Silicium eines zweiten Moleküls ab).

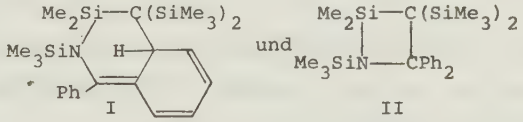
2) Elektronenreichere Diene (z.B. Dimethylbutadien) liefern Cycloaddukte in höheren Ausbeuten (bezogen auf Ausbeute von Disilacyclobutan) als elektronenärmere (z.B.Butadien[74]). Dieser Befund steht im Einklang mit der - aus Theorie und Praxis abzuleitenden - elektrophilen Natur des Silaethens; er läßt sich im Rahmen eines primären nucleophilen Angriffs an der Doppelbindung eines Diens schwer erklären.

3) Die Bildung des neben dem [2+4]-Addukt mit Dimethylbutadien noch entstehenden En-Reaktionsprodukts kann zwanglos nur über eine Silaethenzwischenstufe gedeutet werden.

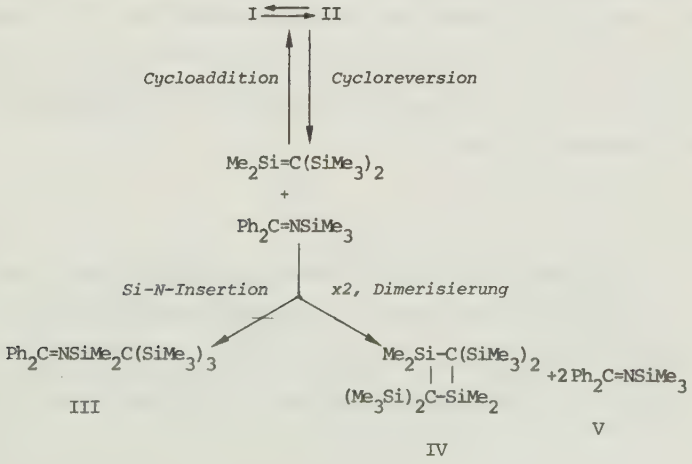
Ein kinetischer Beweis für das Silaethen, etwa eine nach 1. Ordnung verlaufende Thermolyse der Generatoren, konnte leider noch nicht geführt werden, denn ausfallendes voluminöses Lithiumphosphat, -phosphonat und -phosphinat verhinderten ^{1}H-NMR-Messungen (zu große Inhomogenität einer Suspension). Die Bromid- bzw. Sulfonsäurequellen thermolysierten bereits bei zu tiefen, im ^{1}H-NMR-Spektrometer kühltechnisch nicht mehr erreichbaren Temperaturen (T_{min} von A60A: -65°C).

1.1.3. Darstellung von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ durch [2+2]-Cyclorever-sion des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$

Bei der Thermolyse von $Me_2SiX\text{-}C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von $Ph_2C=NSiMe_3$ (Versuch 34) erhält man ein gelbes, kristallines Isomerengemisch I/II von Verbindungen der Summenformel $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$, das möglicherweise die beiden Cycloaddukte



enthält. Ab etwa 80°C setzt vollständige thermische Umlagerung des einen Isomeren in das andere farblose, kristalline Isomere ein (Versuch 35). Erhitzt man nun das erhaltene Isomere auf Temperaturen >120°C, erfolgt [2+2]-Cycloreversion z.B. gemäß



Als Endprodukte erhält man III, IV und V (bei $145^{o}/169^{o}C$ im Verhältnis 1:1:1). Daß das mit I und II konstitutionsisomere Produkt III nicht etwa durch innermolekulare Umlagerung entstanden sein kann, wurde auf 2 Wegen bewiesen: Zum einen erhält man bei der Thermolyse von II in Anwesenheit eines 4fachen Überschusses von V fast quantitativ III und nur untergeordnet das Silaethendimere IV, zum anderen beobachtet man bei der Thermolyse von reinem II, daß die Bildung von III und IV nicht immer im selben Geschwindigkeitsverhältnis verläuft. Zu Beginn der II-Thermolyse (kleine V-Konzentration) entsteht bevorzugt das Dimere, im weiteren Verlaufe (steigende V-Konzentration) zunehmend III (s.Versuch 68).

Setzt man einen Fänger für das Silaethen, z.B. Dimethylbutadien ein, beobachtet man eine höhere Thermolysegeschwindigkeit von II. Dieser Befund läßt sich in einfacher Weise über das wiedergegebene Gleichgewicht zwischen I/II und V + $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ erklären. Das Silaethen wird dem Gleichgewicht durch den Fänger entzogen. Der Nachweis intermediär gebildeten Silaethens aus II erfolgte im einzelnen wie oben beschrieben. Über die unerwartete [2+2] - Cycloreversion können wohl ganz allgemein Silaethene dargestellt werden, vorausgesetzt daß entsprechendes II zugänglich ist.

1.2. Reaktionen von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$

1.2.1. Zur Silaethen-Reaktivität

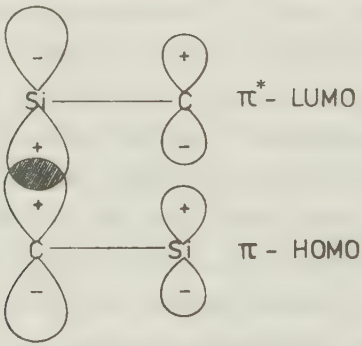
a. Literaturübersicht

Die für die Reaktivität von Silaethenen ausschlaggebenden π-Bindungsverhältnisse waren und sind Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Bei letzteren[86-94] errechnet man für die π-Bindungsstärke eines Silaethens (zumeist $H_2Si{=}CH_2$) zwischen 118 und 192 KJ, entsprechend 43 bis 70% der π-Bindungsstärke des Ethylens (272 KJ). Diese geringere π-Bindungsenergie führt man heute im allgemeinen weniger auf schlechtere Überlappung der p_π-Orbitale, sondern mehr auf den großen Energieunterschied zwischen den an der π-Bindung beteiligten C-2p- und Si-3p-Orbitalen zurück. Dieser und der beträchtliche Elektronegativitätsunterschied von Si und C liefern eine stark polarisierte und demzufolge kinetisch labile π-Bindung der Silaethene:

(A) (B)

(Die Existenz eines Triplett-Silaethens $\rangle\dot{S}i\text{-}\dot{C}\langle$ (Diradikal) wird von manchen Autoren[92] aufgrund theoretischer Berechnungen als durchaus wahrscheinlich betrachtet, konnte aber bisher bei experimentellen Untersuchungen nicht bestätigt werden (keine H-Abstrak-

tion, keine Reaktion mit $\rangle$Si-H[22], kein Hinweis durch kinetische Daten bei der Silacyclobutanthermolyse[3])). Aus der Grenzfomel (B) folgt ein ausgeprägter elektrophiler Charakter des Siliciums. Die "Siliconium-Carbanion-Kombination" (B) begünstigt die für Silaethene typische Cyclodimerisierung, die bekanntlich für Ethylen als $[2_s+2_s]$-Synchronprozeß aus Gründen der Orbitalsymmetrie verboten ist[95]. Nachfolgende Zeichnung zeigt schematisch die HOMO-LUMO-Wechselwirkung bei einer $[2_s+2_s]$-Cycloaddition von zwei Silaethenmolekülen:



Die gute Überlappung zwischen HOMO und LUMO schränkt das Symmetrieverbot für die [2+2]-Cycloaddition ein[88,96]. So beträgt die (geschätzte) Aktivierungsenergie für die Dimerisierung von $Me_2Si{=}CH_2$ lediglich ca. 46 kJ[3], für die Dimerisierung von Ethylen demgegenüber 157,7 kJ.

Einige weitere, in der Literatur beschriebene Silaethen-Reaktionen betreffen [2+2]- und [2+4]-Cycloadditionen sowie Einschiebungen in polare Einfachbindungen (RO-H, R_2N-H, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Hal$). Die einschlägigen, in der Literatur verzeichneten Reaktionen sind nachfolgend jeweils im Zusammenhang mit einschlägigen eigenen Untersuchungen tabellarisch zusammengefaßt.

b. Überblick über eigene Untersuchungen

Einen Überblick über die bisher von uns aufgefundenen Reaktionsmöglichkeiten des Silaethens $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ gibt das Übersichtsschema in der Einleitung wieder. Im einzelnen wurden folgende Systeme mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ umgesetzt (vgl. hierzu Schema auf Seite 3):

En-Reaktion: $\underline{\geq C=C-C-H}$:

$=CH_2=CMe-CMe=CH_2$

Einschiebungsreaktion: a-b:

$= -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-N\leq$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Cl$

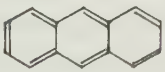
[2+2]-Cycloaddition: a=b:

$= \geq C=C\leq$, $-C\equiv C-$, $\geq C=N-$, $-C\equiv\overset{*}{N}-$, $\geq C=O$, $-N=N-$, $-N=O$, $O=O$, $\geq P=O$

[2+3]-Cycloaddition: ä-b≡c ⟷ a=b=c̈:

$= \geq C=N=N$, $-N=N=N$, $O=N=N$

[2+4]-Cycloaddition: a=b-c=d:

$= H_2C=CMe-CMe=CH_2$, 

Dabei folgt aus bisherigen Ergebnissen eine bevorzugte Tendenz des Silaethens zu Cycloadditionen; die Einschiebungstendenz in polare Einfachbindungen ist im allgemeinen kleiner (vgl.Kap.1.2.7.). Raschere Cycloaddition wird dabei immer mit nucleophilen Cycloadditionspartnern beobachtet, was die Vorstellung vom elektrophilen Charakter des Silaethens stützt.

---

* *Die Reaktion mit Benzonitril ist als [2+2+2]-Cycloaddition aufzufassen.*

c. Spezielle Bemerkungen

Bei der Generierung eines Silaethens in Gegenwart eines Fängers vermag sowohl der Fänger als auch das Silaethen mit Silaethen zu reagieren (Fängerreaktion, Dimerisierung). Wird das Verhältnis der Ausbeute beider Reaktionsprodukte als angenähertes Maß für die Reaktivität des Silaethens bezüglich des Fängers genommen, so ist folgendes zu beachten:

1) Konzentration des Silaethens

Bezüglich Silaethen ist die Dimerisierung eine Reaktion 2.Ordnung, die Fängerreaktion 1.Ordnung. Eine geringe Silaethenkonzentration (langsame Erzeugung des Silaethens) begünstigt mithin die Fängerreaktion. Im allgemeinen war es meistens ausreichend, die thermolabilen Silaethenquellen durch Entfernen des Kühlbads sich langsam auf RT erwärmen zu lassen. Bei weniger reaktiven Fängern empfiehlt sich aber ein sehr langsames Auftauen der Quellen. So kann man durch langsame Thermolyse (ca.12 h) von $p\text{-TolSO}_3\text{SiMe}_2\text{C(SiMe}_3)_2\text{Li}$ in Gegenwart von N_2O den Anteil an Abfangprodukten gegenüber kurzer Thermolysezeit (ca.10 min) in etwa verdoppeln (vgl.Tab.11). An dieser Stelle sei noch auf eine Beobachtung aufmerksam gemacht:

Die Silaethengeneratoren $\text{R'OSiMe}_2\text{C(SiMe}_3)_2\text{Li}$ ($\text{R'=(PhO)}_2\text{PO}$, (PhO)PhPO) liefern bei ihrer Thermolyse ohne zugesetzten Fänger lediglich 35 bzw. 15% Disilacyclobutan, was - wie bereits in Kap. 1.1.2.5. besprochen – auf noch ungeklärte Reaktionen des Silaethens mit dem Edukt bzw. Produkten zurückzuführen ist. In Gegenwart eines nicht quantitativ abreagierenden Fängers (z.B. Dimethylbutadien) beobachtet man eine bisher nicht erklärbare überproportionale Abnahme dieser unbekannten Produkte.

2) Thermolysetemperatur der Silaethenquelle

Die Reaktivität des Silaethens wird auch stark durch die Reaktionstemperatur = Thermolysetemperatur der verwendeten Quelle beeinflußt. Nach unseren Ergebnissen reagieren Fänger bei höheren Temperaturen im allgemeinen bevorzugter mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ (bei niedrigeren Temperaturen überwiegt oft die Dimerisierung). Als Beispiel sei hier nur die Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien bei -70^oC und $+80^oC$ erwähnt:

$XSiMe_2CLi(SiMe_3)_2$ X =	Thermolyse-Temp.	% Fängerreakt.	% Dimeris.	Vers. Nr.
Br	-70^o	33	67	26
Ph_2PO_2	$+80^o$	95	5	29

3) Lösungsmitteleinfluß

Der Einfluß des Lösungsmittels wurde in vorliegender Arbeit nicht systematisch untersucht. U.a. wurde gefunden, daß $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Fängerreaktion mit Dimethylbutadien bei Temperaturen $< 60^o$ durch Verwendung von THF anstelle von Ether fast völlig unterbunden wird (hauptsächlich Dimerisierung). Bei höheren Temperaturen (157^o) "hemmt" demgegenüber THF En- und Cycloadditions-Reaktion nicht (vgl. Versuch 70; gleiches Produktverhältnis in Et_2O und THF). Im Falle der $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2/Ph_2C{=}NSiMe_3$-Reaktion wird andererseits das Produktverhältnis der Fängerprodukte, nicht aber das Verhältnis Fänger- zu Dimerisierungsprodukt durch das Lösungsmittel (Et_2O, Pentan) beeinflußt (vgl. Versuch 34).

4) Konkurrenzreaktionen

Bei Verwendung von Fängerpaaren muß zusätzlich zum zuvor Besprochenen beachtet werden, daß zur Bestimmung eines korrekten Reak-

tivitätsverhältnisses (bei einer bestimmten Temperatur) sich - im idealen Falle - die Fängerkonzentrationen nicht ändern sollten. Die Fänger müssen demnach in möglichst hohem Überschuß eingesetzt werden. Bei den durchgeführten Konkurrenzversuchen konnte dies nicht immer berücksichtigt werden, so daß die erhaltenen Reaktivitätsunterschiede weniger quantitativ als mehr qualitativ zu bewerten sind.

An dieser Stelle sei die Berechnung der "Reaktivität" angeführt: Aus der Thermolyse von 1 Moläquivalent Generator in Gegenwart von n Moläquivalenten eines Fängers resultieren a % Abfangprodukt und b % Dimerisierung (Prozente bezogen auf generiertes Silaethen) gemäß

$$\text{"Generator"} + n \cdot F \longrightarrow a\,\%\ Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 \cdot F + b\,\%\ \begin{matrix} Me_2Si-C(SiMe_3)_2 \\ | \quad\ | \\ (Me_3Si)_2C-SiMe_2 \end{matrix}$$

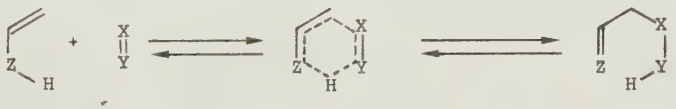
dann gilt für die "Reaktivität":

$$\text{Reaktivität} = \frac{a}{b \cdot n}$$

Entsprechend läßt sich aus dem Verhältnis der "Einzelreaktivitäten" in guter Näherung das Konkurrenzverhältnis für die betreffende Temperatur berechnen (vgl.dazu Kap.1.2.7. sowie Tab.15).

1.2.2. En-Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$

Literatur: Die En-Reaktion (auch indirekte substituierende Addition genannt) wurde erstmals von Alder[97] als Reaktionsprinzip erkannt und systematisch untersucht. Man versteht darunter die Addition eines elektrophilen Doppelbindungssystems (Enophil) an ein Olefin mit allyischem Wasserstoff (En) unter Doppelbindungsverschiebung gemäß



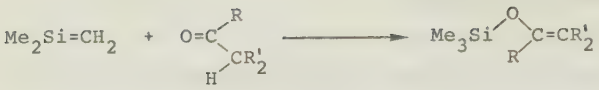
En Enophil

X=Y (bisher): >C=C<, >C=O, >C=S, O=O, -N=O, -N=N-,

Z = >C , O

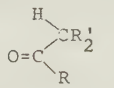
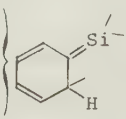
Zahlreiche experimentelle [98] und theoretische[99] Befunde deuten auf eine synchrone supra, supra-faciale endo- oder exo-orientierte Reaktion hin. In Analogie zu bisherigen Enophilen X=Y sollte auch elektrophiles Silaethen gute enophile Eigenschaften besitzen. Überraschenderweise wurde bisher die En-Reaktion noch nicht als Silaethen-Reaktionstyp erkannt. Die von Ishikawa et al. publizierten Ergebnisse stellen insofern einen Sonderfall dar, als hier das Silaethen gemäß

nicht als Enophil sondern als En-Komponente reagiert (Triebkraft: Aromatisierung). Die von L.H.Sommer et al. gefundene Addition von Silaethenen an enolisierbare Ketone gemäß

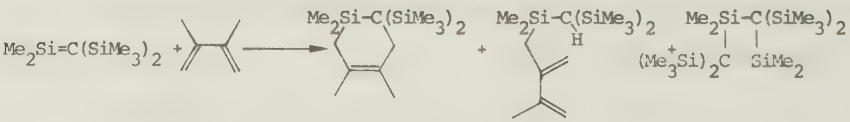


ist als einzige bisher veröffentlichte Reaktion typmäßig zu den Silaethen-En-Reaktionen zu zählen. Tabelle 5 faßt die in der Literatur beschriebenen "En-Reaktionen" zusammen:

Tab.5 : "En-Reaktionen" von Silaethenen

Enophil	En	△/hν	zit.Lit.
>Si=C<		△	18,20
>C=C<		hν	9,54,55
-C≡C-		hν	55
>C=O		hν	56

Eigene Ergebnisse: Beim Umsatz von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien erhält man je nach Thermolysetemperatur folgende Produkte:



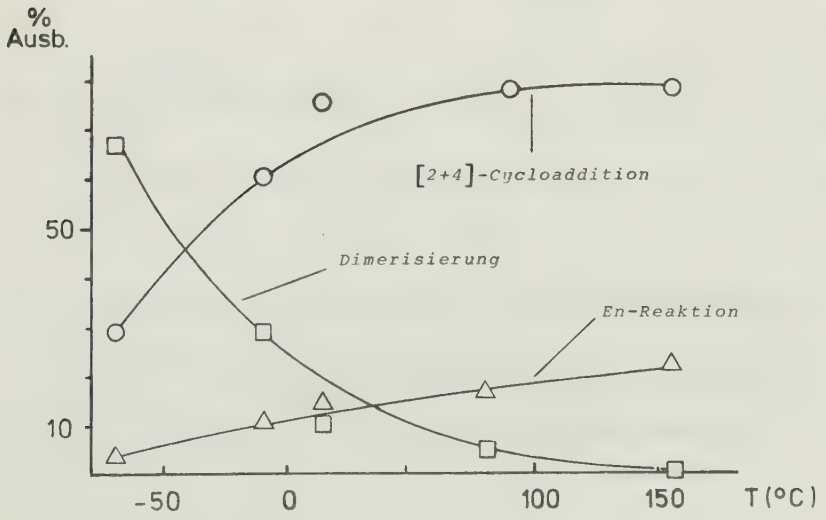
Reaktionstyp: [2+4]-Cycloaddition | En-Reaktion | Dimerisierung

in verschiedenen Ausbeuten (vgl. Tab.6, Abb.1).

Tab.6 : Produktausbeuten für die Reaktionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (1:1-Ansätze, Lsm. Et_2O)

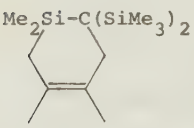
$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle	Reakt-temp.	% Produkte (in Klammern: bezogen auf Σ En-Reakt. + [2+4]-Cycloadd. = 100%)			Vers. Nr.
		En-Reakt.	[2+4]-Cycloadd.	Dimerisierung	
Li-Salz, X =					
Br	-70°	4(12)	29(88)	67	26
$(PhO)_2PO_2$	-10°	11(15)	60(85)	29	27
$(PhO)PhPO_2$	+10°	14.5(16)	75(84)	10.5	28
Ph_2PO_2	+80°	17(18)	78(82)	5	29
Silaazetidin	+155°	22(22)	78(78)	-	70

Abb.1: Produktausbeuten für die Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien in Abhängigkeit von der Reaktionstemp. (Lsm.: Et_2O)

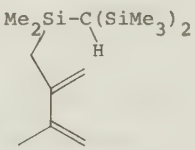


Die in Tab.6 und Abb.1 wiedergegebenen Zusammenhänge beziehen sich auf Ether als Lösungsmittel. In THF werden bei Verwendung von Lithiumsalzquellen sowohl En-Reaktion als auch [2+4]-Cycloaddition zugunsten der Dimerisierung völlig unterdrückt (Versuch 30; bei X = $(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$ zusätzlich Nebenreaktionen, vgl. Kap.1.1.2.5.) Keine Änderung der Produktausbeuten in Ether und THF wird bei Verwendung der Hochtemperatur-Silaazetidinquelle aufgefunden (vgl.Versuch 70)

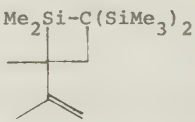
Zur Struktur des En-Reaktionsprodukts: Die Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien kann formal zu drei sinnvollen konstitutionsisomeren 1:1-Addukten führen:



[2+4]-Cycloaddukt



En-Reaktions-produkt

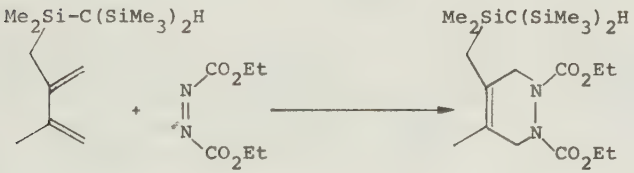


[2+2]-Cycloaddukt

Auf die Struktur des [2+4]-Cycloaddukts wird in Kap.1.2.6. genauer eingegangen. Zugunsten des En-Reaktionsprodukts (und gegen das [2+2]-Cycloaddukt) spricht das ^{1}H-NMR-Spektrum, in welchem eine für $-SiMe_2-C(SiMe_3)_2-\underline{H}$ typische Hochfeldverschiebung gefunden wird (δ=-0,55 ppm in CCl_4; vgl. Verbindungen mit gleichem Strukturelement in Versuch 5,8,12,39). Gegen die Bildung des [2+2]-Cyclo-Addukts spricht darüberhinaus, daß unter gleichen Reaktionsbedingungen keine [2+2]-Cycloadditionsprodukte mit Olefinen erhalten werden (vgl.Kap.1.2.4.a.).

Umsetzung des En-Reaktionsprodukts mit Azodicarbonsäurediethylester:

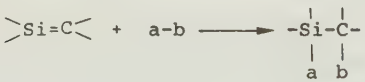
Die aus den Versuchen 24 sowie 26-29 gewonnenen Gemische aus [2+4]-Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt konnten nicht getrennt werden. Nach Diels-Alder-Reaktion des En-Reaktionsprodukts (= substituiertes Butadien) mit Azodicarbonsäurediethylester (Versuch 25),



konnte das leichterflüchtige Silacyclohexen vom Azoester-Addukt in einfacher Weise abdestilliert und charakterisiert werden.

1.2.3. Einschiebungsreaktionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$

Literatur: Die Einschiebungsreaktion von Silaethenen in polare Einfachbindungen gemäß



wurde bisher nur von L.H.Sommer et al.[22] für a-b=Hal-Si- (Hal= F,Cl) eingehender untersucht. Es wurde z.B. gefunden, daß Einschiebungen von Silaethenen in Halogensilane in der Reihe SiF_4 > $SiCl_4$ > Me_3SiCl schlechter erfolgen. Auch die Additionen von

Silaethenen an Alkohole, Phenole und Amine , auf die im folgenden nicht eingegangen wird, stellen formal Einschiebungsreaktionen dar. Tabelle 7 gibt die in der Literatur beschriebenen Insertionen wieder:

Tab.7: Insertionen von Silaethenen in a-b-Einfachbindungen

a-b	Verfahren (Δ,hv)	zit.Literatur
R_3C-H	Δ	19
RO-H	Δ	3,4,6,14,18,21,29,31,36,39,41
	hv	9,32,49,50,52,53,58
R_2N-H	Δ	3,21
	hv	32
Y-Si- Y= -Si-O-,Hal	Δ	5,22,24,31,37

Eigene Ergebnisse: Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktivität von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen gegenüber der -Si-Y-Bindung (Y=Cl,O,N) folgender Verbindungen genauer untersucht:

Edukt	Versuch Nr.
Me_3SiCl	55,56,77,78
Me_3SiOMe	57,77
$Me_3SiOSiMe_3$	59,72
$(Me_2SiO)_3$	60
Me_3SiNMe_2	58,71,78
$Me_3SiN{=}CPh_2$	68,69

Me_3SiCl:

Die Umsetzung gemäß

$$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 + Cl\text{-}SiMe_3 \longrightarrow Me_2Si(Cl)\text{-}C(SiMe_3)_2(SiMe_3)$$

erfolgt selbst bei großem Überschuß an Me_3SiCl nur untergeordnet. Nachstehende tabellarische Übersicht gibt Auskunft über Reaktionsbedingungen und -produkte:

$Me_2SiXC(SiMe_3)_2Li$	T	Molverh. Me_3SiCl: Quelle	Insertion: Dimeris.	ber. Reaktivität für 1:1-Versuch	Gesamtausb. Einsch+Dim. (%)	Vers. Nr.
X = p-$TolSO_3$	-78°	20 : 1	1 : 10	1 : 200	78	56
= $(PhO)_2PO_2$	~ 0°	10 : 1	1 : 5	1 : 50	29	55

Zu Art und Ausbeute gleichzeitig gebildeter Nebenprodukte ist folgendes zu bemerken: a) Im Falle der Silaethenquelle mit X = p-$TolSO_3$ (Versuch56) entstehen noch die Produkte I und II in 4 bzw. 18% Ausbeute:

$Me_2Si(Cl)\text{-}C(SiMe_3)_2(H)$ (I)

$Me_2Si(Cl)\text{-}C(SiMe_3)_2(Br)$ (II)

Die Bildung von I hängt offenbar damit zusammen, daß Me_3SiCl immer Spuren des Hydrolyseprodukts HCl enthält, dessen absolute Menge bei Verwendung eines großen Me_3SiCl-Überschusses nicht mehr vernachlässigbar klein ist. I könnte demzufolge auf dem Wege über $Me_2SiX\text{-}CH(SiMe_3)_2$ (gebildet aus der Quelle + HCl, Weiterreaktion mit Me_3SiCl unter X/Cl-Austausch) entstehen (vgl.Kap. 1.1.2.4.). II bildet sich möglicherweise durch X/Cl-Austausch aus

$Me_2SiX\text{-}CBr(SiMe_3)_2$ und Me_3SiCl, wobei für erstere Versuche wohl folgendes Gleichgewicht zutrifft:

$$Me_2SiX\text{-}CBr(SiMe_3)_2 \underset{+\ BuBr}{\overset{\pm\ BuLi}{\rightleftharpoons}} Me_2SiX\text{-}CLi(SiMe_3)_2$$

b) Im Falle der Silaethenquelle mit X = $(PhO)_2PO_2$ (Versuch 55) entstehen als Nebenprodukte (66%) Verbindungen wie bei der Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit $(PhO)_2PO_2SiMe_3$ (vgl.Kap.1.2.4.g.; Versuch 53). $(PhO)_2PO_2SiMe_3$ bildet sich wohl rasch gemäß:

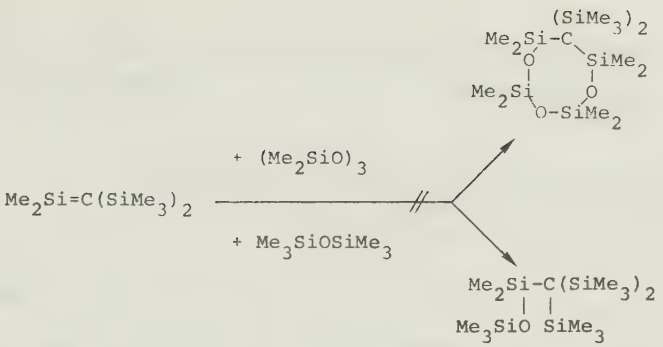
$$\text{Quelle} \xrightarrow[-\text{Silaethen}]{\Delta T} (PhO)_2PO_2Li \xrightarrow[-\ LiCl]{+Me_3SiCl} (PhO)_2PO_2SiMe_3$$

Darüberhinaus findet man als Nebenprodukt wie oben $Me_2SiCl\text{-}CH(SiMe_3)_2$ (5%).

Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit der Si-O-Gruppierung: Alle in der Literatur bisher beschriebenen Si-O-Einschiebungsreaktionen von pyrolytisch erzeugten Silaethenen erfolgten mit Hexamethylcyclotrisiloxan $(Me_2SiO)_3$.

$(Me_2SiO)_3$, $Me_3SiOSiMe_3$:

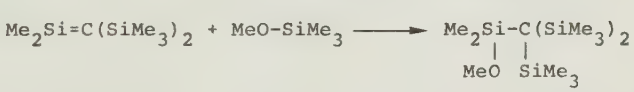
In unserem Fall trat weder bei 0^oC ($Me_2SiX\text{-}CLi(SiMe_3)_2$-Quelle mit X=$(PhO)_2PO_2$) noch bei 157^oC (Silaazetidin-Quelle) eine Reaktion gemäß



ein (Versuche 59, 60, 72).

Me$_3$Si-OMe:

Demgegenüber setzt sich Trimethylmethoxysilan Me$_3$SiOMe mit Me$_2$Si=C(SiMe$_3$)$_2$ gemäß



um. Das Ausbeuteverhältnis Einschiebung: Dimerisierung nimmt mit steigender Thermolysetemperatur stark zu, wie nachfolgende tabellarische Übersicht zeigt (Quelle: Fänger = 1:1):

Me$_2$Si=C(SiMe$_3$)$_2$-Quelle	Thermolyse-temp.	"Reaktivität" (Insert.:Dim.)	Gesamtausbeute Insert.+Dim.	Vers. Nr.
Li-Salz, X=p-TolSO$_3$	-78°	1 : 76 (ber.)	95	57
=(PhO)$_2$PO$_2$	~ 0°	4 : 1	31	57
Silaazetidin	+157°	sehr groß	100	77

Bei Verwendung von (PhO)$_2$PO$_2$SiMe$_2$C(SiMe$_3$)$_2$Li (Versuch 57) als Silaethenquelle laufen neben Insertion und Dimerisierung zu 69% unbekannte Reaktionen ab (vgl.Kap.1.1.2.5.), die selbst bei hohem

Überschuß an Me_3SiOMe nur unvollständig unterdrückt werden können (vgl.hierzu Reaktion mit Dimethylbutadien, Kap.1.2.2.u.1.2.6.).

Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit der Si-N-Gruppierung:

$Me_3Si\text{-}NMe_2$:

Die Einschiebung des Silaethens in die Si-N-Bindung von $Me_3Si\text{-}NMe_2$ verläuft erst bei höheren Temperaturen in nachweisbarem Ausmaß gemäß

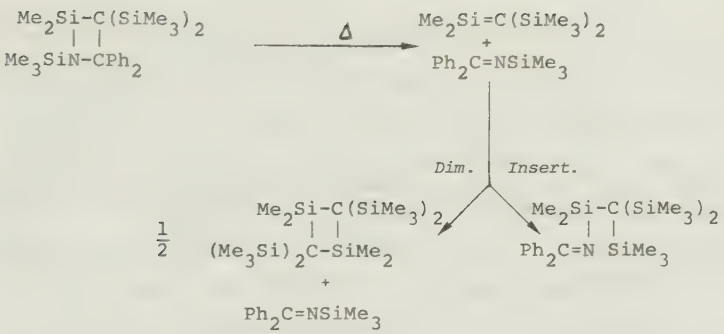
$$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 + Me_2N\text{-}SiMe_3 \longrightarrow \begin{matrix} Me_2Si\text{-}C(SiMe_3)_2 \\ \quad | \quad\quad | \\ Me_2N \quad SiMe_3 \end{matrix}$$

$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Quelle	Thermolyse-temp.	Quelle: Me_3SiNMe_2	Insert.: Dimeris.	"Reaktivität"	Vers. Nr.
Silaazetidin	157°	1:3	7:1	2,3:1	71
Silaazetidin	157°	1,1:1,4	3,7:1	2,6:1	78

In beiden Fällen tritt nebenbei noch Insertion in $Ph_2C{=}NSiMe_3$ ein (12 bzw.15%), das sich im Zuge der Quellenthermolyse bildet.

$Me_3Si\text{-}N{=}CPh_2$:

Die Einschiebung von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ in die Si-N-Bindung des Ketimins $Ph_2C{=}NSiMe_3$ wurde bereits kurz in Kap.1.1.3. erwähnt. Bei der Thermolyse des strukturmäßig nicht ganz gesicherten Silaazetidins beobachtet man bei der Cycloreversion neben anschließender Dimerisierung von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ auch Insertion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ in die $Ph_2CN\text{-}SiMe_3$-Bindung:



Nachfolgende Übersicht gibt Aufschluß über Ausbeuten mit und ohne zugesetztes $Ph_2C{=}NSiMe_3$ bei der Thermolyse des Silaazetidins:

$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Quelle	Thermolyse-temp.	Quelle: $Ph_2C{=}NSiMe_3$	Insert.: Dimeris.	"Reaktivität"	Vers. Nr.
Silaazetidin	145°,dann 169°	reine Quelle	1:1	-	68
Silaazetidin	168°	1:3,9	32:1	6:1	69

Zusammenfassung: Bildung und Eigenschaften einiger Verbindungen des Typs $(Me_3Si)_3CSiMe_2Y$ (Y=Cl,OMe,NMe_2,$NCPh_2$)

Qualitativ ergibt sich folgende Reaktivitätsreihenfolge von Me_3SiY bezüglich $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$:

Für Temperaturen < 0°C:

$Me_3SiOMe > Me_3SiCl \gg Me_3SiNMe_2$, $(Me_2SiO)_3$, $Me_3SiOSiMe_3$

(Versuche 55-60)

Für 157°C:

$Me_3SiOMe > Me_3SiNMe_2 \approx Me_3SiN{=}CPh_2 > Me_3SiCl$ (≫) $(Me_2SiO)_3$, $(Me_3Si)_2O$

(Versuche 69,71,77,78)

Die zum Teil recht beträchtlichen Reaktivitätsunterschiede sind noch nicht erklärbar. Erstaunlich ist z.B. die Tatsache, daß sich die Reaktivitätsreihenfolge von Me_3SiCl und $Me_3SiN\leq$ mit steigender Temperatur umkehrt. Gemessen an der Dimerisierungsreaktion steigt zwischen -78 und $0^{\circ}C$ die Reaktivität von Me_3SiCl nur um den Faktor 4, die Reaktivität von Me_3SiOMe um den Faktor 300. Offenbar von größerer Bedeutung für die Reaktivität ist die Basizität von Y sowie die Stärke der Me_3Si-Y-Bindung. So geht der außerordentlich starke Reaktivitätsabfall von Me_3SiOMe nach $(Me_3Si)_2O$ bzw. $(Me_2SiO)_3$ offenbar auf eine entsprechende Basizitätsabschwächung von O zurück. Die höhere Reaktivität von Me_3SiOMe, verglichen mit Me_3SiNMe_2 geht möglicherweise auf die stärkere Si-O-Bindung im Übergangszustand zurück.

Die wichtigsten physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Tris(trimethylsilyl)methyl-dimethylsilylderivate sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Wegen geringer Ansatzgrößen konnten die Derivate mit Y=-NMe_2, -N=CPh_2 noch nicht chemisch rein erhalten werden.

Tabelle 8: Physikalische und spektroskopische Daten von $(Me_3Si)_3CSiMe_2Y$

Y	Fp./Sbp. (°C/Torr)	^{1}H-NMR-Spektren		
		Lsm.	Chem.shift in Hz gg.i-TMS	Flächenverh.
Cl	Sbp.: 90°/HV	Et_2O	19,7; 38,3	9:2
		C_6H_6	17,1;34,0	9:2
OMe	Sbp.: 90°/HV	Et_2O	15,0;17,3 -	9:2
		C_6H_6	15,3;18,0;190	2:9:1
NMe_2	Sbp.:100°/HV	Et_2O	15,9;21,4;151	9:2:2
	Fp. : n.b.	C_6H_6	17,7;21,4;146	9:2:2
$N{=}CPh_2$	n.b.	Et_2O	-0,5;18,9;442(M)	6:27:10
		C_6H_6	5,9;24,1 -	2:9

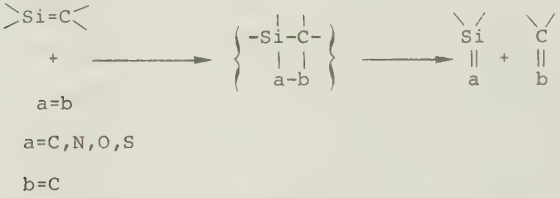
Die bei der Insertion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ in Me_3Si-Y aufgebaute $(Me_3Si)_3C$-Gruppe bewirkt durch ihre hohe "Sperrigkeit" eine außerordentliche Erschwerung der Substitution am Y-ständigen Silicium. So erwies es sich als unmöglich, in $(Me_3Si)_3CSiMe_2Cl$ das Chlor gegen andere elektronegative Gruppen wie $(PhO)_2PO_2^-$ oder MeO^- zu substituieren (vgl.dazu Versuche 53 und 57). Wie einer erst kürzlich veröffentlichten Arbeit[41] zu entnehmen ist, reagiert diese Verbindung unter drastischen Bedingungen (MeONa/MeOH reflux) ebenfalls nicht unter Substitution, sondern unter Fragmentierung gemäß

$$MeO^- \rightarrow (Me_3Si)_3CSiMe_2\overset{\curvearrowright}{-}Cl \xrightarrow[-Cl^-]{-MeOSiMe_3} \{Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2\} \xrightarrow{+MeOH} Me_2Si(MeO)-C(H)(SiMe_3)_2$$

(vgl. dazu Anmerkung zu Tab. 1 in Kap. 1.1.1.a.)

1.2.4. [2+2]-Cycloadditionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$

Literatur: In den bisherigen Veröffentlichungen über Silaethene wurden [2+2]-Cycloadditionen bisher häufig postuliert und mit dem Ziel durchgeführt, durch nachfolgende Cycloreversion gemäß



neue ungesättigte Siliciumverbindungen zu synthetisieren. Die durchwegs drastischen Versuchsbedingungen verhinderten dabei die Isolierung und Charakterisierung der postulierten Cycloaddukte. In Tab.9 sind alle bisher postulierten [2+2]-Cycloadditionen zusammengestellt.

Tab.9: Zur Umsetzung von >Si=C< mit a=b

a=b	>Si=C<-Darst. (Δ,hv)	zit. Lit.
>C=C<	Δ	3,14,16,37
>C=N\	Δ	60
>C=O	Δ	5,18,20,21,23,24 31,34,35,38,39
	hv	32,52,57,58
>C=S	Δ	25

Eigene Ergebnisse:

a. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Alkene, Alkine

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ wurde in Gegenwart nachfolgend aufgeführter Alkene und Alkine generiert:

Quelle $Me_2SiCX(SiMe_3)_2Li$	Thermolyse-temp.	Edukt	Versuch Nr.
X = $(PhO)PhPO_2$	$+10^{\circ}$	PhCH=CHPh	32
= Br	-70°	Cyclohexen	32
= $(PhO)_2PO_2$	$\sim 0^{\circ}$	$Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3$	33
= Ph_2PO_2	$+80^{\circ}$	PhC≡CPh	33

In keinem Falle wurde eine [2+2]-Cycloaddition beobachtet; die Dimerisierung ist kinetisch begünstigt.
Unsere Ergebnisse stehen in gewissem Widerspruch zu einer erst kürzlich veröffentlichten Arbeit[37], derzufolge bei $-78^{\circ}C$ eine [2+2]-Cycloaddition mit 1,3-Butadien die bevorzugte Reaktion ist. (Verhältnis [2+2]-Cycloaddition: [2+4]-Cycloaddition = 85:15). Die Autoren führen das Ergebnis auf vorliegendes trans-Butadien (ist um 12.1 kJ stabiler als die cis-Form) zurück, das wohl zu einer [2+2]-, nicht aber zu einer [2+4]-Cycloaddition befähigt sei (Bei dem zur Silaethengenerierung verwendeten, recht komplexen Gemisch ($LiCMe_3$, $CH_2=CH-SiMe_2Cl$, $CH_2=CH-CH=CH_2$) mögen jedoch auch nicht über ein Silaethen verlaufende Wege zu den Produkten führen).

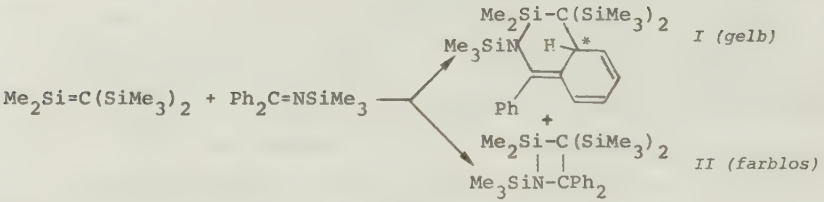
b. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Ketimine, Nitrile

$(Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ wurde in Gegenwart nachfolgend aufgeführter Ketimine und Nitrile generiert:

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle	Thermolyse-temp.	Edukt	Versuch Nr.
Li-Salz, X = $(PhO)_2PO_2$	~ 0°	$Ph_2C=NSiMe_3$	34
X = $(PhO)_2PO_2$	~ 0°	$(Me_3Si)_2C=NR$ R = Ph, $SiMe_3$	37
Silaazetidin	157°	$(Me_3Si)_2C=NPh$	75
Li-Salz, X = $(PhO)_2PO_2$	~ 0°	Pyridin	40
X = $(PhO)_2PO_2$	~ 0°	PhC≡N	36

$Ph_2C=NSiMe_3$:

Die Umsetzung von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit $Ph_2C=NSiMe_3$ bei ca. 0°C führt in guten Ausbeuten zu einem Gemisch isomerer Verbindungen gemäß



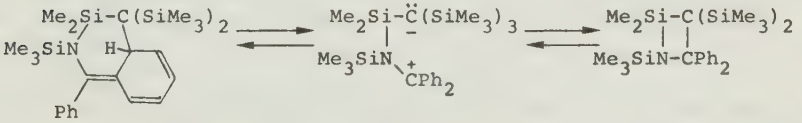
Daneben beobachtet man noch Dimerisierung des Silaethens. Das Verhältnis der Isomeren kann durch das Lösungsmittel beeinflußt werden:

$Me_2SiXC(SiMe_3)_2Li$	Lsm.	I:II	Dimeris.(%)	"Reaktivität"	Vers.Nr.
X = $(PhO)_2PO_2$	Ether	60:34	6	15.7	34
= $(PhO)_2PO_2$	Pentan	45:45	10	9	34

Folgende Faktoren sprechen für die angegebenen Isomeren-Strukturen (für den Ausschluß anderer Isomerer vgl.Versuch 34):

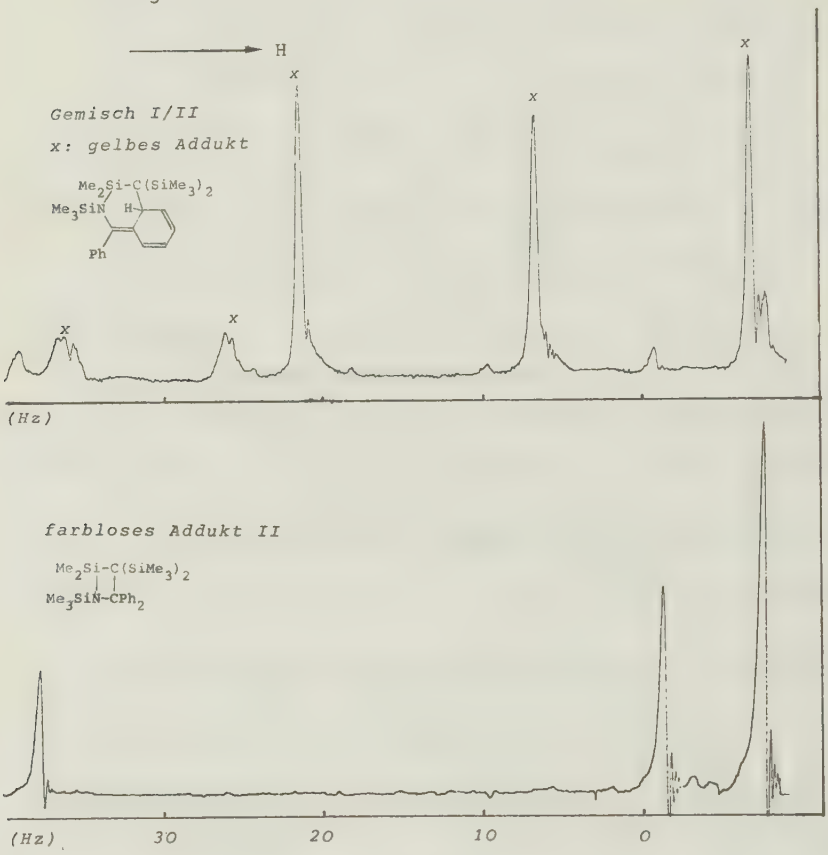
1) ^{1}H-NMR-Spektren: Die Silylsignale des gelben "Silaazins" sind aufgrund des Asymmetriezentrums am Kohlenstoff (mit * gekennzeichnet) zu Dubletts aufgespalten, zudem beobachtet man im 500 Hz-Bereich Signale bei 225 Hz, 360 Hz (M) und 435 Hz (M) im Verhältnis 1:4:5 (Lsm.: CCl_4), die mit der Silaazin-Struktur vereinbar sind. Beim Vierring beobachtet man demgegenüber keine Aufspaltung der Silylsignale bzw. nur Phenylprotonen. 2) Farbe: Die gelbe Farbe der Verbindung I könnte aus der Konjugation der Hexatrieneinheit mit dem Benzolkern resultieren, was beim Vierring nicht möglich ist. 3) Analoge Verbindungen: Bei der Cycloaddition von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit Benzophenon entsteht ebenfalls ein I-analoges, gelbes Silaoxin, das ebenfalls aufgespaltene Signale der Silylprotonen aufweist (vgl.Kap. 1.2.4.c.). Auch hier ist die Umlagerung in ein farbloses Vierringaddukt möglich. Azobenzol bildet ebenfalls ein Primäraddukt mit Sechsringstruktur.

Beim Erhitzen von I auf Temperaturen um 80° erfolgt bis zur Einstellung eines Gleichgewichts Umwandlung in II gemäß



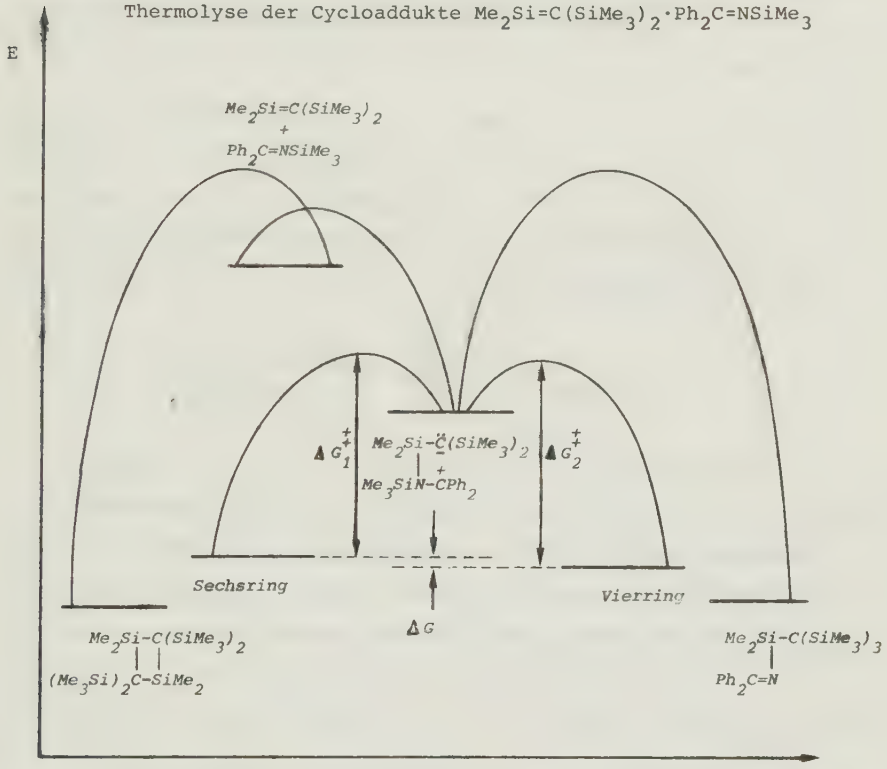
Die Einstellung erfolgt nach 1.Reaktionsordnung. Ein schwacher Hinweis für das Auftreten einer ionischen Zwischenstufe ist der beschleunigte Verlauf der Umlagerung in polaren Lösungsmitteln ($k_{Pe} : k_{Bz} : k_{Et_2O} = 1 : 1{,}02 : 1{,}28$).

Abb.2: ^{1}H-NMR-Spektren der Isomeren "I" und "II" (Lsm.Ether, Me_3Si-Bereich)



Vgl. dazu Abb.4 (Cycloaddukte zwischen $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ und Benzophenon).

Abb.2a: Mögliches Reaktionskoordinatendiagramm der Umlagerung bzw. Thermolyse der Cycloaddukte $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$



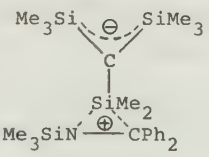
Experimentell bestimmte Energiegrößen (80°C, Lsm.:Benzol):

$k_1 = 1{,}41 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $\quad \Delta G_1^{\ddagger} = 113$ kJ (27,0 kcal)

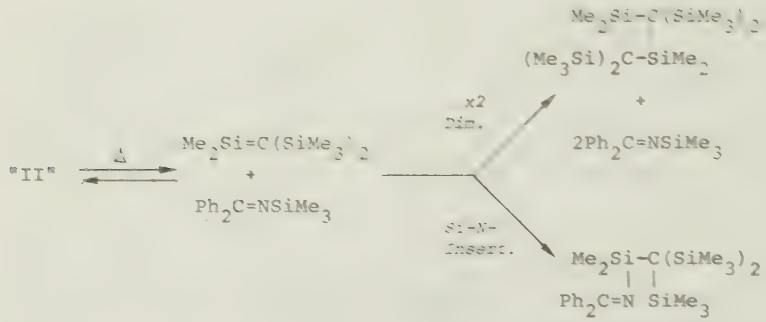
$k_2 = 2{,}57 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ $\quad \Delta G_2^{\ddagger} = 118$ kJ (28,2 kcal)

$\Delta G = 5{,}0$ kJ (1,2 kcal)

Die beobachtete, relativ geringe Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeiten vom Lösungsmittel wäre durch relativ große Polarität von Edukt und Produkt und großer Ladungsdelokalisierung der Zwischenstufe (s.nebenstehend) d.h. insgesamt nur kleiner Polaritätszunahme im Zuge der Bildung der Zwischenstufe erklärbar.



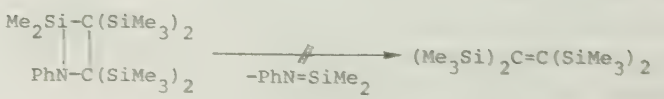
Beim Erhitzen über 120°C thermolysiert dann "II" in einer bereits in Kap.1.1.3. beschriebenen [2+2]-Cycloreversion (Versuch 68) gemäß



mit einer Halbwertszeit von ca. 40 min. bei 157°C. "II" stellt mithin eine neue Silaethenquelle dar, die die Lithiumsalzquellen in willkommener Weise ergänzt und Silaethen-Reaktionen mit reaktionsträgen Edukten ermöglicht. Bestes Beispiel ist die Cycloaddition von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit Anthracen (vgl.Kap.1.2.6.).

<u>$(Me_3Si)_2C=NR$ (R=$SiMe_3$,Ph):</u>

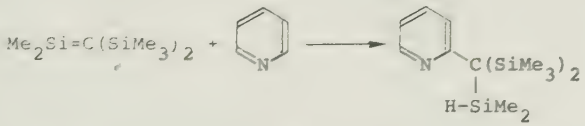
$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$, generiert aus $(PhO)_2PO_2SiMe_2-CLi(SiMe_3)_2$, reagiert offenbar aus sterischen Gründen nicht mit $(Me_3Si)_2C=NR$ (R=Ph,$SiMe_3$;Versuch 37): man beobachtet nur die "normalen" Thermolyseprodukte dieser Silaethenquelle (Versuch 21). Bei 157°C (Silaazetidin-Quelle, Versuch 75) tritt eine Reaktion mit $(Me_3Si)_2C=NPh$ - möglicherweise über eine cyclische Zwischenstufe - ein, welche aber nicht gemäß



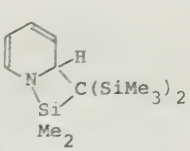
zum erwünschten, bisher unbekannten Tetrakis(trimethylsilyl)-ethylen, sondern zu einem komplexen Gemisch unbekannter Produkte führte.

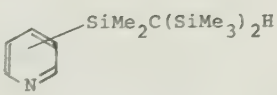
Pyridin:

Die Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit überschüssigem Pyridin führt in quantitativer Ausbeute zu einer Additionsverbindung, wahrscheinlich α-Bis(trimethylsilyl)-dimethylsilylmethylpyridin:



Für die Struktur spricht das ^{1}H-NMR-Spektrum: Es weist ein Multiplett (Septett) bei 423 cps auf, das dem Si-H-Proton zugeordnet werden kann. Weitere Strukturen wie der nachfolgend wiedergegebene Bicyclus oder das Silylpyridin sind aufgrund der ^{1}H-NMR-Spektren, der hohen Thermostabilität und der Hydrolyseunempfindlichkeit weniger wahrscheinlich (vgl.[100]).





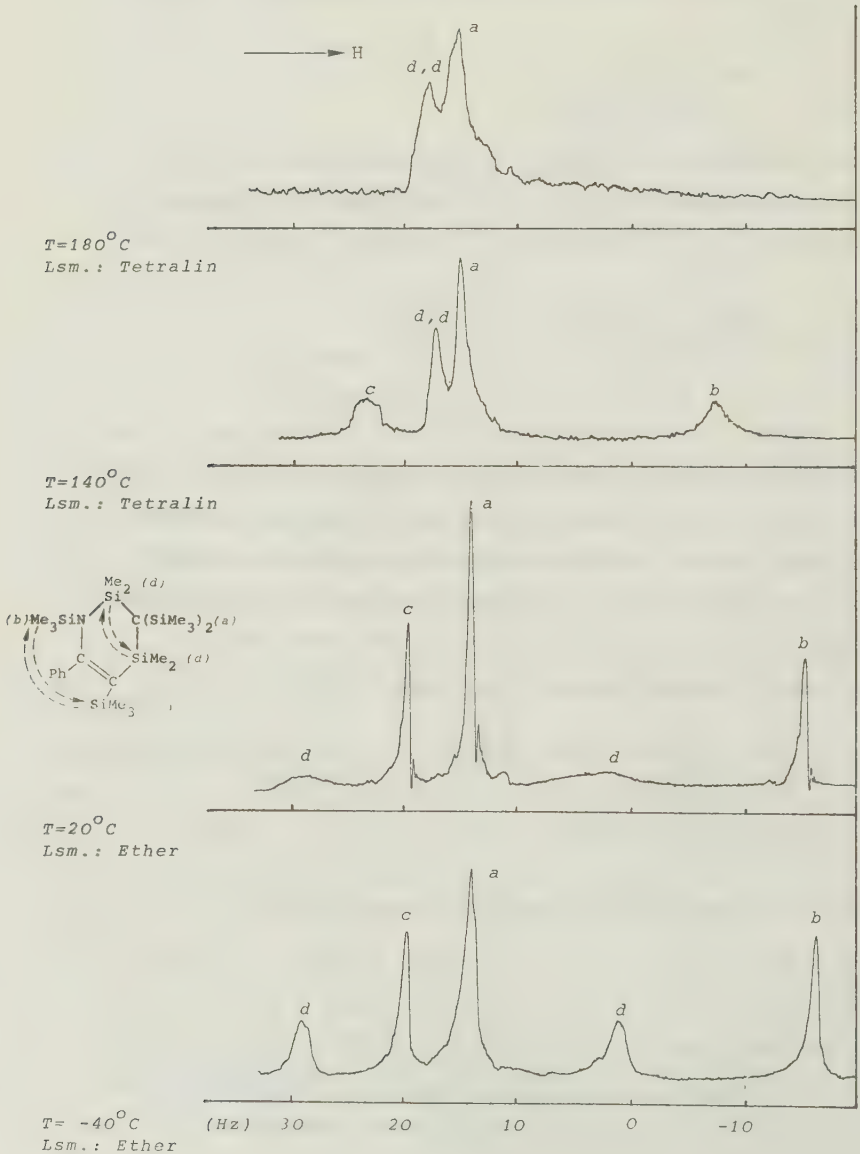
Der Bicyclus könnte jedoch Reaktionszwischenstufe sein.

Ph-C≡N:

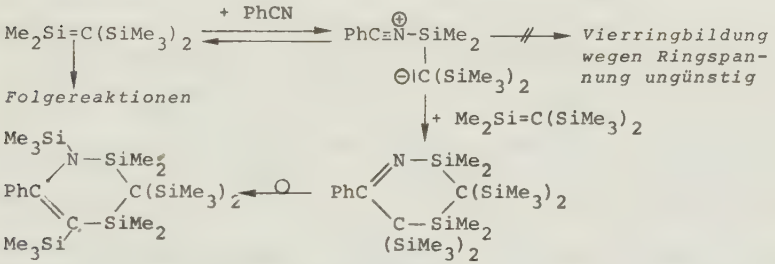
$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ setzt sich mit Benzonitril bei 0° im Molverhältnis 2:1 (Versuch 36) um, wenn für einen hohen Überschuß an PhCN gesorgt wird (z.B. bei 10fachem Überschuß an Benzonitril 40%

Abb.3: Hoch- und Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren des Addukts

2 $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 \cdot PhC{\equiv}N$



2:1-Addukt, 40% Dimerisierung, 20% unbekannte Produkte (vgl. Kap.1.1.2.5.)). Ein 1:1-Addukt bildet sich nicht! Das kristalline (Fp.: 125°C), farblose 2:1-Addukt zeichnet sich durch eine bemerkenswerte thermische Stabilität aus (bis > 180°). Der dabei erforderliche hohe Überschuß* an PhCN macht folgenden Reaktionsverlauf über eine dipolare Zwischenstufe wahrscheinlich:



Auch Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektren unterstützen die angegebene Struktur (vgl.Abb.3). Die Verbreiterungen der d-Signale ab etwa 20°, der b und c-Signale ab etwa 140°C könnte durch dyotrope Umlagerung[101] erklärt werden (angedeutet in der Strukturformel).

c. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$+Ketone

Literatur: Es werden in der Literatur einige Reaktionen von Silaethenen mit Ketonen mitgeteilt (s.Tab.9). Enolisierbare Ketone reagieren dabei unter O-Silyl-Enolbildung. Produkte nicht enolisierbarer Ketone lassen sich über die intermediäre Bildung von Silaoxetanen erklären.

Eigene Ergebnisse: Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein enolisierbares und ein nicht enolisierbares Keton mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ umgesetzt:

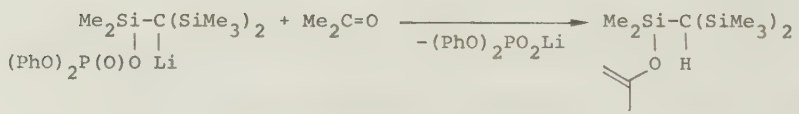
---

* *Kleine PhCN-Konzentration führt hiernach zu einer Silaethen-Konzentrationserhöhung und damit zur Reaktion des Silaethens in eine andere Richtung (z.B. Dimerisierung).*

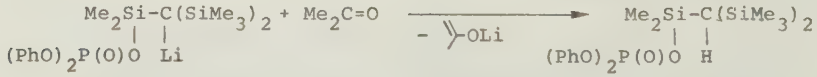
$Me_2SiXC(SiMe_3)_2Li$	Keton	Versuch Nr.
X = $(PhO)_2PO_2$ = p-$TolSO_3$	$Me_2C=O$	39
= $(PhO)_2PO_2$ = Ph_2PO_2	$Ph_2C=O$	38

<u>$Me_2C=O$:</u>

Die Thermolyse des Silaethengenerators $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (Versuch 39) setzt in Gegenwart von Aceton schon bei Temperaturen ein (ca. -30°), die deutlich unter der normalen Salz-Thermolysetemperatur liegt. Man erhält zu 80% gemäß



einen Silyl-Enolether und zu 20% gemäß



das Protolyseprodukt des Silaethengenerators (vgl.Kap.1.1.2.4.). Möglicherweise substituiert hierbei das Lithium-enolat $(PhO)_2PO_2$ des Silaethengenerators, welches sich seinerseits mit dem Aceton unter Rückbildung von Lithiumenolat umsetzt. Die Reaktion verläuft nicht über ein Silaethen. Bei Verwendung des Tieftemperaturgenerators p-$TolSO_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ verläuft die Silylenolether-Bildung quantitativ und etwa bei der Zersetzung des Generators. Hier erscheint mithin eine Reaktion über das Silaethen mög-

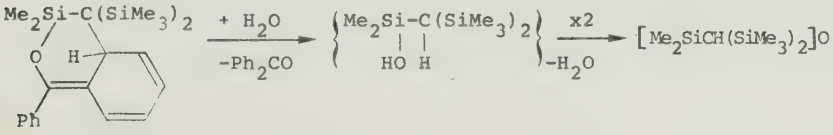
lich (En-Reaktion; Konkurrenzversuch noch nicht durchgeführt; vgl.Tab.5 in Kap.1.2.2.).

$\underline{Ph_2C{=}O:}$

Benzophenon reagiert mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ selbst bei -78°C glatt gemäß

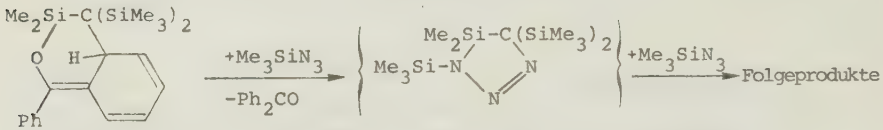
unter Bildung eines gelben, kristallinen Addukts. Bei Verwendung von Li-Salz-Generatoren mit X = p-$TolSO_3$, $(PhO)_2PO_2$ (Versuch 38) erfolgt Reaktion etwa bei der normalen Thermolysetemperatur des Generators, wogegen sich der Generator mit X=Ph_2PO_2 in Gegenwart von $Ph_2C{=}O$ wesentlich rascher als in Abwesenheit des Ketons zersetzt, aber ebenfalls das gelbe Addukt liefert. Möglicherweise entsteht mithin das Addukt zum Teil auf direktem, zum Teil auf indirektem Wege über das Silaethen.

Laut ^{1}H-NMR-Spektren handelt es sich dabei nicht um ein [2+2]-Cycloaddukt, sondern um das [2+4]-Cycloaddukt (vgl.Abb.4 sowie die Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit $Ph_2C{=}NSiMe_3$ Seite 60). Einen Hinweis auf die angegebene Struktur liefern die chemischen Reaktionen: Beim Erhitzen des Addukts in Gegenwart von Wasser bildet sich ein Siloxan, dessen Bildung, ausgehend vom Silaoxin leicht erklärbar ist (Der Reaktionsverlauf ist dabei rascher als die Eigenthermolyse des Addukts):



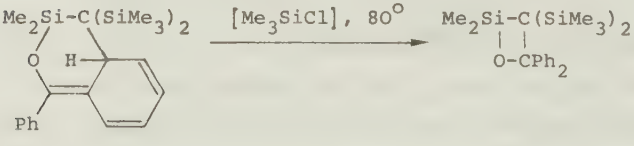
(Charakterisierung des Disiloxans s.Versuch 12).

Beim Erhitzen des Addukts in Trimethylsilylazid (Versuch 102) bilden sich, 90 mal rascher (bei 80°C) als der Eigenthermolyse entspricht, Produkte, die ausgehend von einem Silatriazolin erklärbar sind:



(Man findet dasselbe Ausbeuteverhältnis der Folgeprodukte bei der Synthese des Silatriazolins durch direkte Umsetzung von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit Me_3SiN_3 (vgl.Kap.1.2.5. sowie Kap.2.1.2., Tab.16).

Die Umlagerung in das konstitutionsisomere Silaoxetan erfolgt praktisch quantitativ nur in Gegenwart von mehr als einem Mol-äquivalent Trimethylchlorsilan (Versuch 104). Es bildet sich, und zwar vergleichbar rasch wie die Thermolyse ohne Me_3SiCl (vgl.Kap.3.2.b.) das farblose, isomere Addukt:



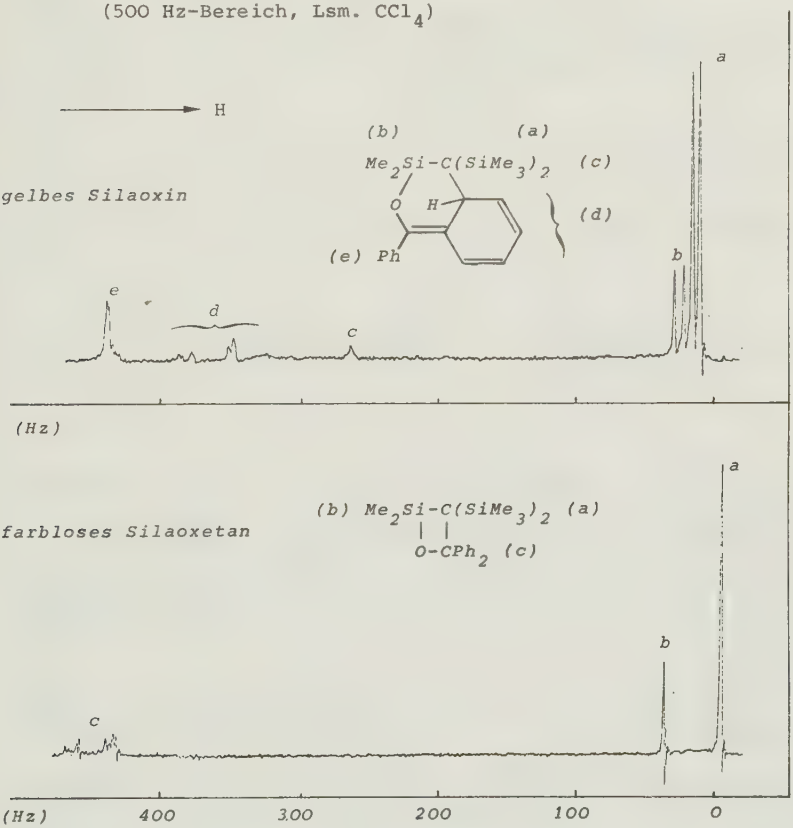
I — *gelbes Addukt*

II — *farbloses Addukt*

In Abb.4 sind die ^{1}H-NMR-Spektren der Adduktisomeren I und II wiedergegeben. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Isomeren (aufgespaltene bzw. nicht aufgespaltene Signale für Me_2Si und $C(SiMe_3)_2$) erinnern wie die Farbe (gelb, farblos) an die Verhält-

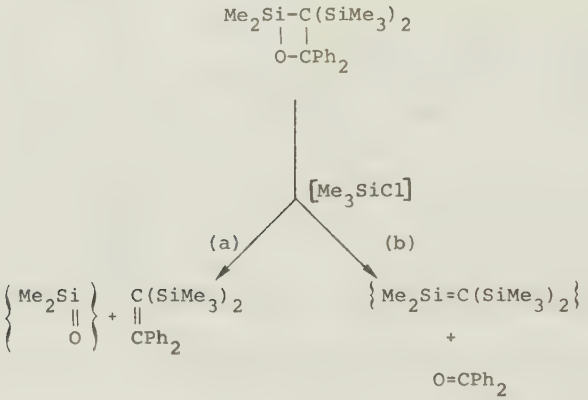
nisse bei den Addukten von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und $Ph_2C=NSiMe_3$ (vgl. dieses Kap.Abschn.b.).

Abb.4: ^{1}H-NMR-Spektren der Adduktisomeren I und II (500 Hz-Bereich, Lsm. CCl_4)



(Vgl. dazu die ^{1}H-NMR-Spektren der Adduktisomeren $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$, $Ph_2C=NSiMe_3$ in Abb.2 sowie die Zusammenstellung in Tab.10.)

Das farblose Addukt thermolysiert in Gegenwart von Me_3SiCl weiter, und zwar langsamer als die Thermolyse ohne Me_3SiCl abläuft, unter Bildung von 1,1-Diphenyl-bis(trimethylsilyl)ethylen, also formal nach (a);



bei gleichwertiger Anwesenheit eines Silaethenfängers bilden sich jedoch Produkte, die als Folgeprodukte von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ betrachtet werden können, sodaß formal Reaktion (b) abgelaufen sein könnte. Folgende Reaktionsanteile wurden aus den Produktausbeuten ermittelt:

$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Fänger	Fänger: farbl.Addukt	T	Rkt.-Anteil (formal)		Vers. Nr.
			% a	% b	
Me_3SiOMe	3:1	160°	75	25	112
	23:1 *	160°	65 *	35 *	

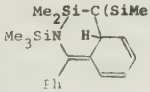
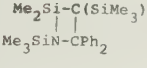
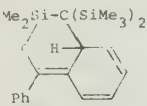
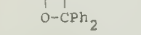
Da die Reaktivität von Dimethylbutadien bei 160° gegenüber $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ fünfmal größer ist als die von Trimethylmethoxysilan (vgl.Kap.1.2.7, Versuch 76) ließen sich die gefundenen Werte mit einem vorgegebenen Verhältnis (a):(b) und jeweils

* *Auch bei einem geringeren Überschuß an Dimethylbutadien bleibt das Verhältnis a:b unverändert.*

vollständiger Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit dem Fänger interpretieren. Möglich erscheint aber auch eine direkte Reaktion der Fänger mit dem farblosen Addukt, obwohl bei der Verwendung von Dimethylbutadien das Verhältnis En-Reaktion zu [2+4]-Cycloaddition dasselbe ist wie bei der Reaktion mit "freiem" $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (vgl.Versuch 70) (Zum Nachweis der Reaktion (a) vgl.Kap.3.2.b.)

In Tab. 10 sind die Eigenschaften der Addukte aus $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und $Ph_2C=NSiMe_3$ bzw. $Ph_2C=O$ zusammengestellt. Sie gleichen einander in mancher Beziehung und lassen Rückschlüsse auf ähnliche Strukturverhältnisse zu:

Tab.10: Physikalische und chemische Eigenschaften der Addukte aus $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und $Ph_2C=NSiMe_3$ bzw. $Ph_2C=O$

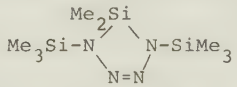
mögl.Struktur	Farbe	Fp.	Thermolyse gelb→farblos bzw. farblos→Produkte	^{1}H-NMR-Spektrum Me_2Si-,$C(SiMe_3)_2$-Signale
	gelb	n.b.*	> 80°	aufgespalten (vgl.Abb.2)
	farblos	142°	>120°	nicht aufgespalten (vgl.Abb.2)
	gelb	81°	> 80°, Me_3SiCl	aufgespalten (vgl.Abb.4)
	farblos	125°	> 80° (>100°,Me_3SiCl)	nicht aufgespalten (vgl.Abb.4)

* Wurde nur im Gemisch mit dem farblosen Addukt erhalten.

d. $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ + Diazene

Literatur: Reaktionen von Azoverbindungen mit Silaethenen sind bisher nicht beschrieben.

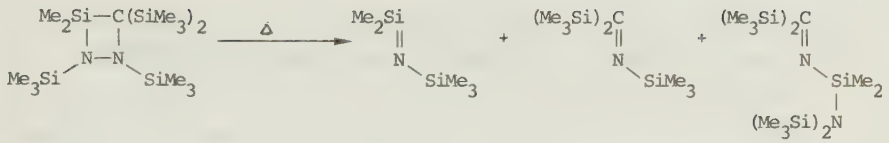
Eigene Ergebnisse: Folgende Azoverbindungen wurden mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ umgesetzt:

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle	Edukt	Vers.Nr.
Li-Salz, X = $(PhO)_2PO_2$	$Me_3SiN=NSiMe_3$	42
= $(PhO)_2PO_2$	PhN=NPh	43
= $(PhO)_2PO_2$	$(Me_3Si)_2N-N=N-N(SiMe_3)_2$	44
= $(PhO)_2PO_2$		45

$Me_3SiN=NSiMe_3$:

Die quantitativ verlaufende Reaktion (Versuch 42) gemäß

stellt die erste aufgefundene Cycloaddition des blauen Azosilans $Me_3SiN=NSiMe_3$ dar. Das farblose, kristalline (Fp.: 67°) Cycloaddukt ist die erste Siliciumverbindung mit Sila-1,2-diazetidingerüst. (Charakterisierung der Verbindung s.Versuch 42) Die ab ca. 60° in Lösung rasch verlaufende Thermolyse führt gemäß folgender Summengleichung



in guter Ausbeute zum Iminosilan $Me_2Si{=}NSiMe_3$ (vgl.Kap.2.1.3.). Die dabei ebenfalls entstehenden tintenblauen Ketimine sind bisher unbekannte Derivate des Bis(trimethylsilyl)ketons $(Me_3Si)_2C{=}O$.

PhN=NPh:

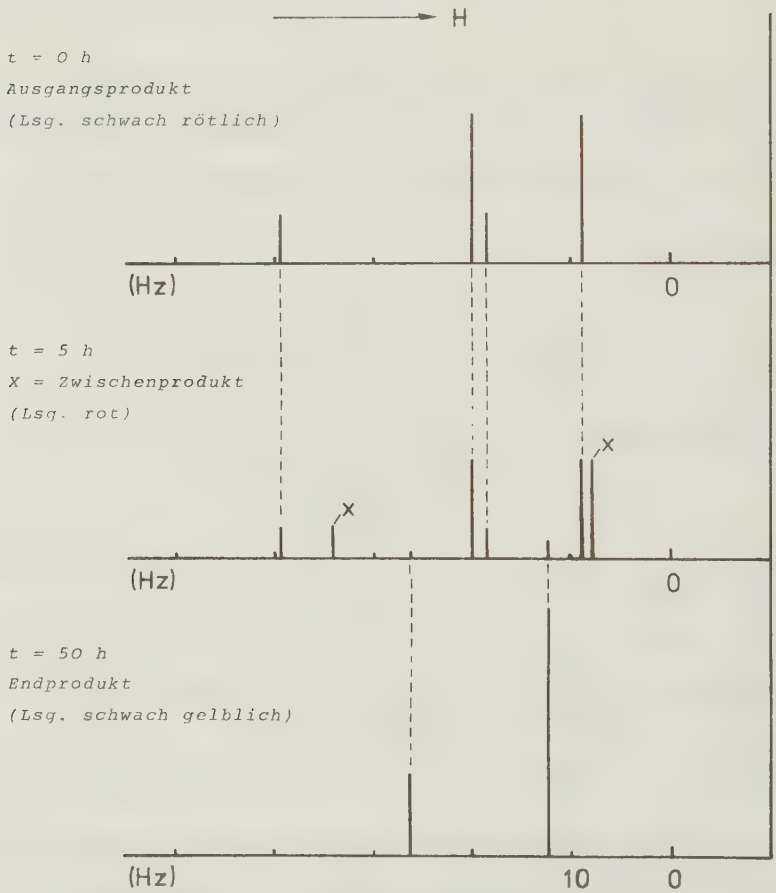
Als Beispiel einer organischen Azoverbindung reagiert Azobenzol unter [2+4]-Cycloaddition mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ bei 0^o gemäß

in guter Ausbeute, wie die Übersicht zeigt:

$Me_2SiXC(SiMe_3)_2Li$	Azobenzol: Quelle	% [2+4]-Cycloadd.	"Reaktivität"	Vers. Nr.
X = $(PhO)_2PO_2$	1:1	98	49:1	43

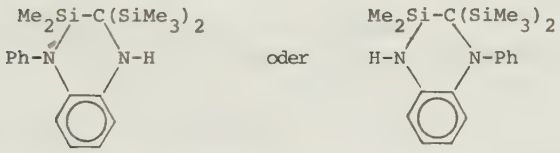
Die Isolierung des Produktes stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, da es mit $(PhO)_2PO_2Li$ offenbar ein Addukt bildet. Darüberhinaus findet bei RT eine langsame Umlagerung (wohl Benzidin-Umlagerung[102]) statt, die möglicherweise über eine Zwischenstufe verläuft (s.Abb. 5).

Abb.5: ^{1}H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2N_2$ bei RT (Me_3Si-Bereich, Lsm.Ether)



Die Geschwindigkeit dieser Umlagerung läßt sich durch Temperaturerhöhung steigern. Sie erfolgt augenblicklich bei Zugabe einer Lewis-Säure (Trimethylchlorsilan). Für die präparative Darstellung des Endprodukts eignet sich der unkatalysierte Weg, da das dann ausfallende $(PhO)_2PO_2Li$ leichter abzutrennen ist als das im Falle

der Me_3SiCl-katalysierten Reaktion entstehende $(PhO)_2PO_2SiMe_3$. Das ^1H-NMR-Spektrum ist mit der wiedergegebenen Struktur des "Primäraddukts" vereinbar (Die Signalaufspaltung wird durch die Asymmetrie am Kohlenstoff hervorgerufen (vgl.Kap.1.2.4.b. und c.).) Die Struktur des Umlagerungszwischenprodukts* ist unklar. Das IR-Spektrum des kristallinen Umlagerungsendprodukts weist eine charakteristische N-H-Absorption (3312 cm^{-1}) auf, so daß möglicherweise folgende Produkte einer Benzidinumlagerung vorliegen:



(Die Verbindung ist bis 180° thermostabil und läßt sich nur unter drastischen Bedingungen stannylieren.)

Silyltetrazene:

Eine Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit der N=N-Bindung silylierter Tetrazene bei 0° wurde nicht beobachtet (Versuche 44,45).

c. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ + Nitrosobenzol

Literatur: Bisher keine Angaben

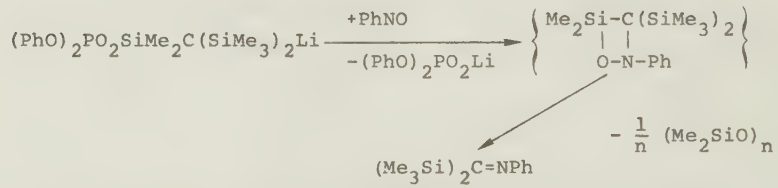
Eigene Ergebnisse: Folgende Silaethenquellen wurden in Gegenwart von Nitrosobenzol thermolysiert:

---

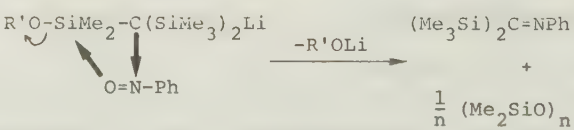
* *Offenbar verläuft die weitere Umlagerung radikalisch, da im ^1H-NMR-Spektrum ein Emissionssignal beobachtet wurde (vgl. dazu l.c.167).*

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ - Quelle	Versuch Nr.
Li-Salz, X = p-$TolSO_3$ = $(PhO)_2PO_2$	49
Silaazetidin	73

Unter geeigneten Versuchsbedingungen (Versuch 49) erhält man bei der Reaktion zwischen $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ und PhNO quantitativ gemäß

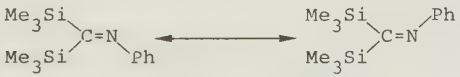


$(Me_3Si)_2C=NPh$ neben Polysiloxan. Das in der Reaktionsgleichung formulierte Silaoxazetidin als Reaktionszwischenstufe konnte allerdings selbst bei tiefen Temperaturen ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Da Nitrosobenzol sehr rasch mit den Silaethenquellen reagiert, ist ein nucleophiler Angriff des Carbanions gemäß



möglich. Daß aber auch "freies" Silaethen zu den gleichen Produkten mit PhNO abreagiert, beweist die Reaktion mit der Silaazetidin-Quelle bei 157°. Hier entsteht - wenn auch in geringerer Ausbeute -

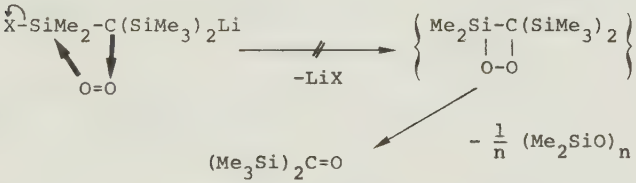
das Ketimin $(Me_3Si)_2C{=}NPh$. Ob die Abspaltung der Polysiloxane über "freies" Silaketon $Me_2Si{=}O$ verläuft, wurde nicht untersucht. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des orangeroten (rein) bzw. gelben (org.Lsm.) Ketimins weist bei RT im Me_3Si-Bereich zwei (breite) Signale auf, die bei 64° koaleszieren, entsprechend einer möglichen Inversion am Stickstoff:



(freie Aktivierungsenthalpie: $\Delta G^{\ddagger}$ = 71 kJ, vgl.[103]). Für weitere Charakterisierung vgl.Kap.2.1.3.,Tab.20.

f. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ + Sauerstoff

Der Umsatz von $Me_2SiX\text{-}C(SiMe_3)_2Li$ mit O_2 (X=p-$TolSO_3$, $(PhO)_2PO_2$, Versuch 52) erfolgt nicht gemäß



Es entsteht eine Vielzahl von Produkten; die Reaktion wurde daraufhin nicht weiter untersucht.

g. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ + Verbindungen mit $\geq P{=}O$-Gruppierung

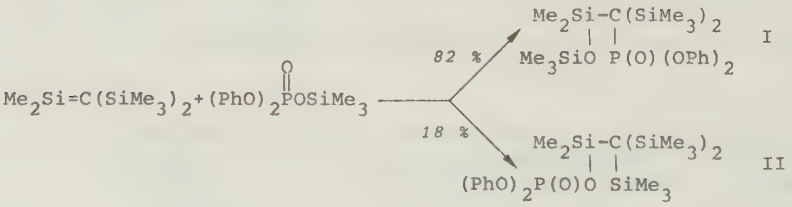
Literatur: Über diese Reaktionen wurde bisher nicht berichtet.

Eigene Ergebnisse: Da die Thermolyse der "Silaethen-Standardquellen" $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ ($X=(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$) durch Silaethen-Nebenreaktionen stark gestört ist (Bildung unbekannter Produkte), und die Nebenreaktionen auf Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit der P=O-Bindung zurückgehen könnten, wurde die Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit Phosphorsäureestern studiert:

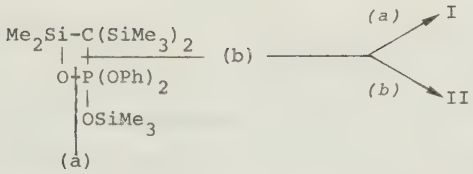
$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Quelle	$\geq P{=}O$-Verbindung	Versuch Nr.
Li-Salz, X = $(PhO)_2PO_2$	$(PhO)_2P(O)OSiMe_3$	53
= $(PhO)_2PO_2$	$(PhO)_3P{=}O$	54

$(PhO)_2PO_2SiMe_3$:

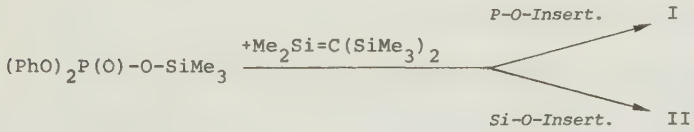
$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ regiert zu 97% (3% Dimerisierung, "Reaktivität": 32:1; Versuch 53) mit $(PhO)_2PO_2SiMe_3$ gemäß



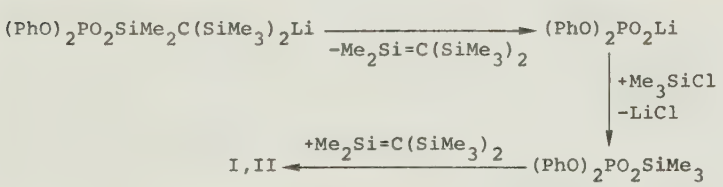
Möglicherweise bildet sich intermediär ein [2+2]-Cycloaddukt, welches sich unter P-O-Spaltung in das Methylphosphonsäurederivat I (a) bzw. unter P-C-Spaltung in das Phosphorsäuresilylesterderivat II (b) umwandeln könnte:



Prinzipiell denkbar ist aber auch eine Einschiebung gemäß



Eine Insertion in die P-O-Bindung erscheint aber weniger wahrscheinlich (vgl.Verhältnisse im Falle von $(Me_2SiO)_3$,Kap.1.2.3.). Einen Hinweis darauf, daß der Bildung von I und II zwei verschiedene Mechanismen zugrunde liegen, gibt möglicherweise der Befund, daß I und II bei der Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart unterschiedlicher Me_3SiCl-Mengen in verschiedenen Ausbeuten gebildet werden (vgl.Kap.1.2.3., Versuch 55):



Tabellarische Übersicht:

Verhältnis	
Quelle:Me_3SiCl	I:II
1:2	22:1
1:3	7:1
1:10	5:1

$(PhO)_3P=O$:

Die Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit Triphenylphosphat liefert eine Vielzahl von nicht identifizierbaren Substanzen. Lediglich $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (15%, vgl.Versuch 8) wurde identifiziert.

1.2.5. [2+3]-Cycloadditionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$

Literatur: Über [2+3]-Cycloadditionen (s.hierzu Übersicht von Huisgen[104,105]) eines Silaethens mit einem 1,3-Dipol wurde bislang von anderen Autoren noch nicht berichtet.

Eigene Ergebnisse: Im einzelnen wurden folgende 1,3-Dipole mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ umgesetzt:

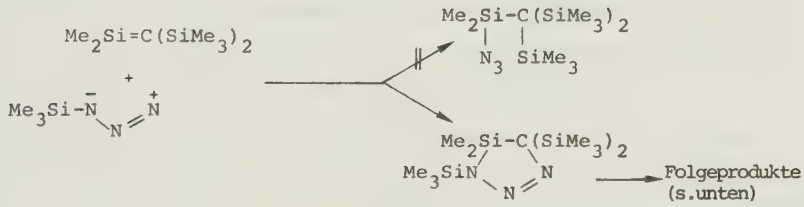
$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle	1,3-Dipol	Versuch Nr.
Li-Salz, X = $p\text{-TolSO}_3$		48
= $(PhO)_2PO_2$	$Me_3SiN=N=N$	47
= Ph_2PO_2		47
Silaazetidin		74
Li-Salz, X = $(PhO)PhPO_2$	$p\text{-TolN=N=N}$	46
= $p\text{-TolSO}_3$		
= Br	O=N=N	50,51
= $(PhO)_2PO_2$		
= $(PhO)_2PO_2$	$(Me_3Si)_2C=N=N$	41

Reaktionen wurden im Falle von N_2O und Aziden beobachtet, wobei die gebildeten [2+3]-Cycloaddukte ihrerseits unter [2+3]-Cycloreversion in ungesättigte Siliciumverbindungen und $(Me_3Si)_2C{=}N{=}N$ übergehen können und damit neue Quellen für ungesättigte Siliciumverbindungen entstehen (vgl.Kap.2.1.2.u.3.4.).

a. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ + Azide

Me_3SiN_3:

$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ reagiert mit Me_3SiN_3 im Temperaturbereich -78^o bis $+150^o$ quantitativ (Versuche 47,74) und ausschließlich unter [2+3]-Cycloaddition gemäß



Bei Verwendung einer Tieftemperaturquelle $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (X=Br, p-$TolSO_3$, $MesSO_3$, Versuch 48) beobachtet man bis -5^oC im ^1H-NMR-Spektrum das Silyltriazolin selbst. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich gemäß

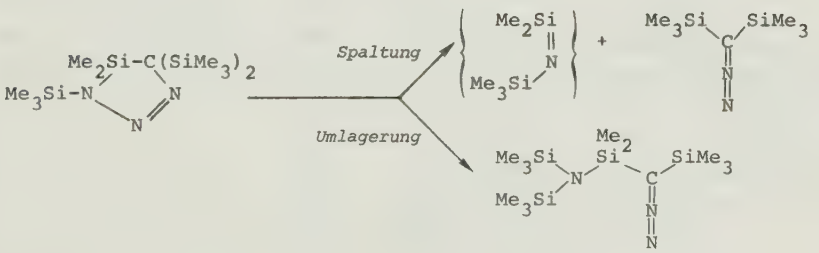
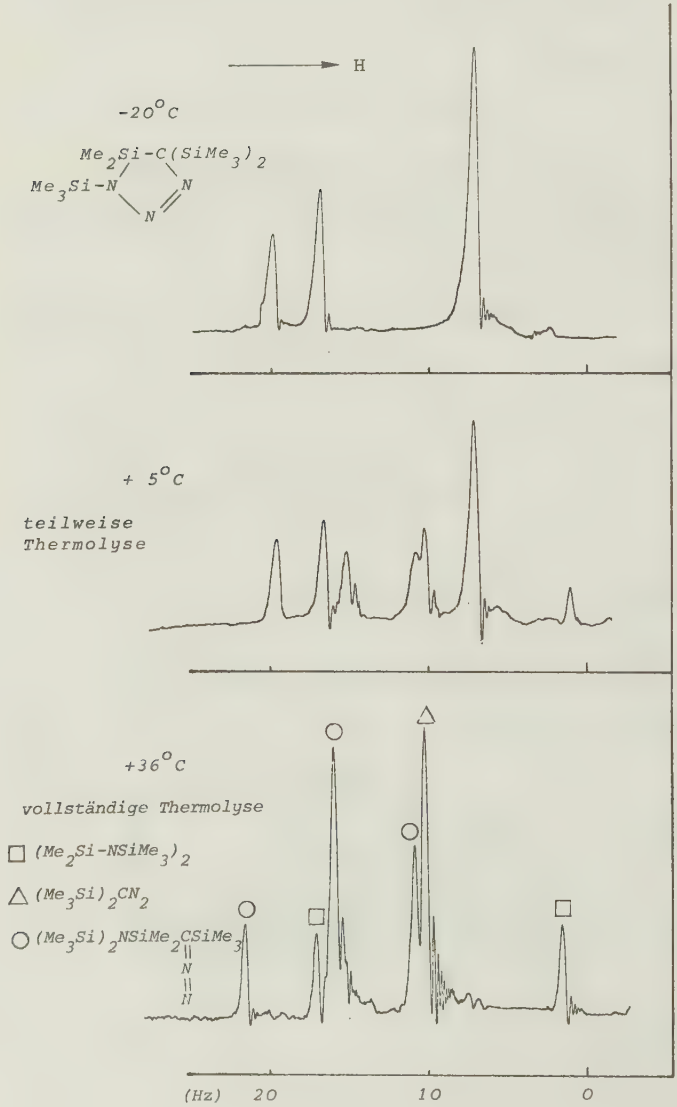


Abb.6: ^{1}H-NMR-Spektrum von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin und von dessen Thermolyseverlauf (Lsm: Ether/THF, beliebige Tieftemperaturquelle $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$, X=Br, p-$TolSO_3$, $MesSO_3$)



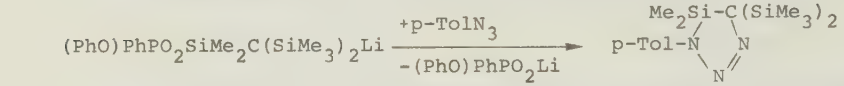
Vgl. hierzu Abb.6. Eine - sicherlich mögliche - Isolierung erfolgte nicht. Das bei der Spaltung gebildete Silaketimin $Me_2Si{=}NSiMe_3$ dimerisiert unter diesen Bedingungen.

Das Verhältnis Spaltung/Umlagerung ist u.a. temperaturabhängig (s.Kap.2.1.2.a., Tab.16).

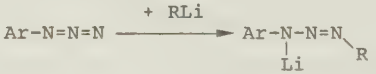
Bemerkungen: Bei Silaethenquellen, deren Thermolysetemperatur wesentlich höher als die des Silatriazolins ist ($Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$, Silaazetidin, vgl. Versuche 81,74) besteht naturgemäß die Notwendigkeit, eine Konkurrenz zwischen $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ und $Me_2Si{=}NSiMe_3$ bezüglich Me_3SiN_3 zu vermeiden. Setzt man einen Me_3SiN_3-Überschuß ein, so steht das Silaketimin für keine anderen Fänger zur Verfügung, da Me_3SiN_3 der reaktivste $Me_2Si{=}NSiMe_3$-Fänger ist (s.Kap. 2.2.3.a.). Offenbar vermag Me_3SiN_3 bei Raumtemperatur ähnlich wie $Ph_2C{=}O$ (vgl.Kap.1.2.4.c.) mit der Silaethenquelle $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ direkt zu reagieren[106]. Bei Verwendung der Silaethenquellen $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ ($X=(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$, Versuch 47) setzt sich Me_3SiN_3 zwar quantitativ mit gebildetem $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ um, doch reagiert das Folgeprodukt $Me_2Si{=}NSiMe_3$ in unbekannter Weise (offenbar mit dem Phosphat- bzw. Phosphonatrest) weiter, so daß nur sehr wenig $Me_2Si{=}NSiMe_3$-Dimeres nachgewiesen werden kann (Nebenprodukt u.a. Trimethylphenoxysilan Me_3SiOPh (ca.10%)). In Gegenwart von überschüssigem Me_3SiN_3 lassen sich die Nebenreaktionen praktisch quantitativ unterdrücken (Versuche 82-84, vgl. dazu entsprechende $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Reaktion in Kap.1.1.2.5.).

p-TolN$_3$:

Bei der Thermolyse von (PhO)PhPO$_2$SiMe$_2$C(SiMe$_3$)$_2$Li in Gegenwart von p-TolN$_3$ bildet sich quantitativ gemäß

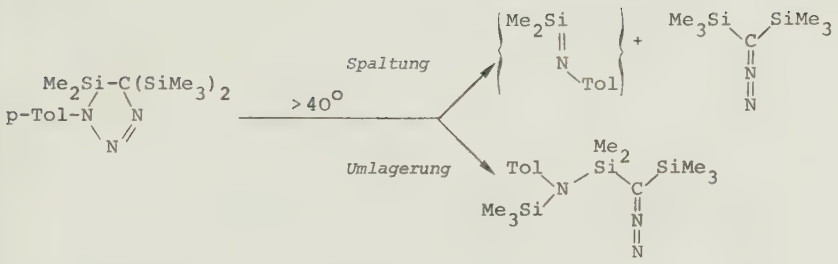


wohl 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-p-tolyl-5-sila-1,2,3-triazolin. Gegen das intermediäre Auftreten von Me$_2$Si=C(SiMe$_3$)$_2$ sprechen folgende Gründe: 1) Die beobachtete Thermolysetemperatur liegt unter der des reinen Generators (vgl.Kap.1.1.2.5.). 2) Aus der Literatur ist bekannt[107], daß Arylazide mit Organolithiumverbindungen leicht unter Addition gemäß



in Triazene übergeführt werden können.
Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei Verwendung der Tieftemperaturquellen XSiMe$_2$C(SiMe$_3$)$_2$Li (X=Br, p-TolSO$_3$, MesSO$_3$) die LiX-Abspaltung schneller als der nucleophile Angriff am Azid erfolgt.

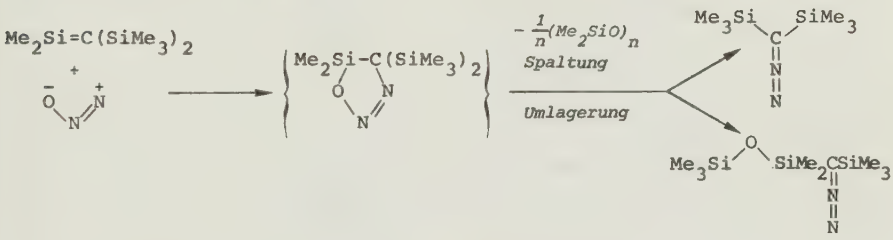
Das in Form von schönen Kristallnadeln anfallende Triazolin besitzt eine höhere thermische Stabilität als das analoge Silylderivat und ist das erste, in Substanz isolierte Silatriazolin. Seine Thermolyse verläuft analog der des Silyltriazolins unter Spaltung und Umlagerung gemäß



unter Bildung des reaktiven Dimethyl(p-tolylimino)silans (vgl. Kap.2.1.2.b.).

b. Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit N_2O

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ reagiert mit überschüssigem N_2O gemäß



Der möglicherweise intermediär gebildete Heterocyclus (Sila-oxadiazolin) konnte selbst bei -65° ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden (vgl.dazu[114]). Die Ausbeuteverhältnisse von Silaethendimerisierung zu N_2O-Addition sowie von Spaltungsprodukten zu Umlagerungsprodukten sind temperatur- sowie lösungsmittelabhängig (Tabelle 11). Die Spaltung verläuft - wenn überhaupt - nur bei höheren Temperaturen ($\geqslant$150°) über das Silaketon in "freier Form" (vgl.Kap.3.3. und 3.4.).

Tab.11: Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit N_2O: Variation der Temperatur und des Lösungsmittels

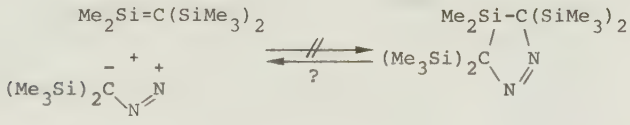
$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle	T	N_2O: Quelle*	Lsm.	% Dim.	"Reaktivität" (ber.f.1:1-Ans.)	% Spaltg.	% Umlgg.	Versuch Nr.
Li-Salz, X = p-$TolSO_3$	-78°	16:1	Et_2O/THF	85	1:90	-	15	51
= p-$TolSO_3$**	-78°	25:1	Et_2O/THF	70	1:58	-	30	51
= Br	-70°	85:1	Et_2O/THF	83	1:41	-	17	51
= $(PhO)_2PO_2$	~ 0°	8:1	Et_2O	0	-	95	5	50
= $(PhO)_2PO_2$	~ 0°	10:1	Et_2O/THF	16	1:2	43	41	51
Silaazetidin	151°	2:1	Et_2O	8	6:1	63	29	119

* *Die im Verhältnis N_2O zu Quelle angegebene Molmenge an N_2O gibt die in das Reaktionssystem einkondensierte Gesamtmenge an N_2O wieder. Die tatsächliche, bei der gegebenen Temperatur gelöste Menge an N_2O wurde nicht ermittelt, doch ist keine gravierende Abweichung von den angegebenen Werten, insbesondere bei den Tieftemperaturquellen zu erwarten, da N_2O in Ether (und wohl auch in THF) sehr gut löslich ist*[108].

** *Hier wurde die Reaktionslösung 24 h bei -78°C gerührt (vgl.dazu Kap.1.2.1.c.).*

c. Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit Bis(trimethylsilyl)diazomethan

Eine Reaktion gemäß



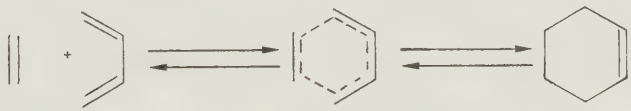
wurde nicht beobachtet. Möglicherweise erfolgt sie aus thermodynamischen Gründen nur in der umgekehrten Richtung. (vgl. in diesem Zusammenhang die leicht unter Bildung von Diazomethanen (Zusammenstellung Tab.12) zerfallenden Addukte von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit Aziden und N_2O (oben)).

Tab.12: Einige physikalische und spektroskopische Daten der bei der Thermolyse der Addukte $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 \cdot R{-}N_3$ (R=$SiMe_3$, p-Tol) bzw. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 \cdot N_2O$ entstandenen Bis-(silyl)diazomethane.

Verbindung	Kp. (^oC/Torr)	IR-Spektr. ν_{as}C=N=N (cm^{-1})	UV-Spektr. λ_{max}(logϵ) (nm)	^{1}H-NMR-Spektren Lsm:Ether,Chem.shift in Hz gg.i-TMS (Flächenverhältnis)	Charakt.s. Versuch Nr./Lit.
$(Me_3Si)_2CN_2$	64/25	2040	λ_1=249(3,8) λ_2=351(1,13)	9,7	47/l.c.113
$(Me_3Si)_2NSiMe_2CSiMe_3$ N_2	74/ÖV	2042	λ_1=249(3.63) λ_2=361(1,4)	10,5(3);15,5(6);21,0(2)	47
p-Tol$(SiMe_3)NSiMe_2CSiMe_3$ N_2	80/HV	2046	n.b.	5,6(9);7,8(15);136,5(3);414(4)	95
$Me_3SiOSiMe_2CSiMe_3$ N_2	90/5	2049	n.b.	6,0(3);105(3);13,6(2)	51

1.2.6. [2+4]-Cycloadditionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-

Literatur: Die nach ihren Entdeckern auch Diels-Alder-Reaktion[109] genannte [2+4]-Cycloaddition stellt ein wichtiges Syntheseprinzip der organischen Chemie[110] dar. Eine Fülle von experimentellen und theoretischen[95,111] Arbeiten weisen auf einen Orbitalsymmetrie-erlaubten Synchronprozeß hin:

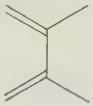
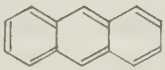


Für den Nachweis von Silaethenen spielt die [2+4]-Cycloaddition eine übergeordnete Rolle (s.Tab.13).

Tab.13: Bisher beschriebene [2+4]-Cycloadditionen von Silaethenen

Dienophil	Dien	Darst.(Δ/hv)	zit.Lit.
>Si=C<		Δ	6,37-40,83
		hv	6,57
		Δ	24,35
		hv	57
-C≡C-		Δ	43,44
>C=O		hv	51

Eigene Ergebnisse: In vorliegender Arbeit wurden folgende Diene mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ umgesetzt:

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ Quelle	Dien	Versuch Nr.
Li-Salz, X = Br		26
= $(PhO)_2PO_2$		24,27
= $(PhO)PhPO_2$		28,30
= Ph_2PO_2		29
Silaazetidin		70
Li-Salz, X = $(PhO)_2PO_2$		31
= Ph_2PO_2		31
Silaazetidin		79

a. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagiert mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ bereits bei tiefen Temperaturen (-70°) unter [2+4]-Cycloaddition gemäß

zu 1,1,3,4-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexen(3). Darüberhinaus bilden sich - abhängig von der Temperatur - das En-Reaktionsprodukt sowie das $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Dimere (vgl.dazu Tab.6 und Abb. 1 auf S.47). Die Ausbeute an [2+4]-Addukt nimmt mit steigender Temperatur stark zu (Tab.14).

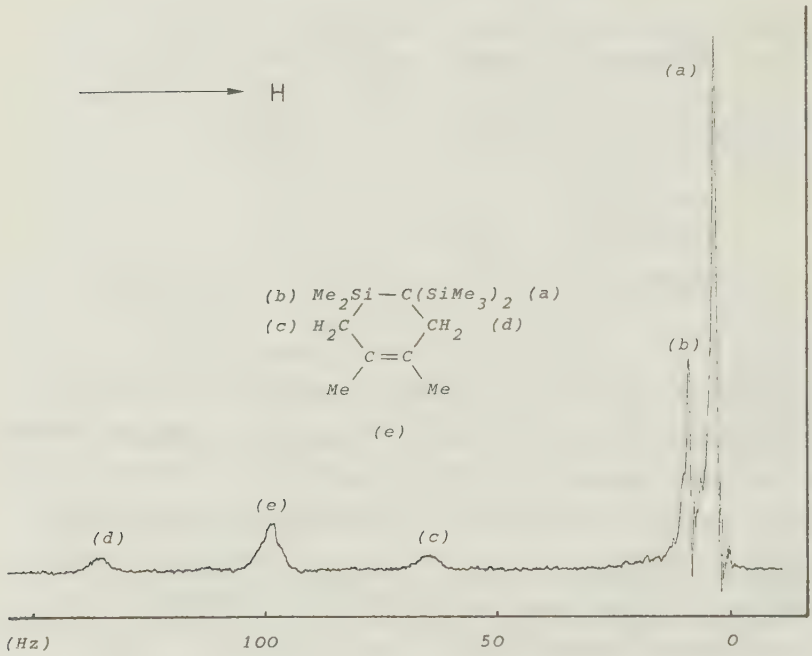
Tab.14: [2+4]-Cycloadditions- bzw. En-Reaktions-"Reaktivität" von 2,3-Dimethylbutadien bezüglich $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle	Temperatur	"Reaktivität" [2+4]	"Reaktivität" En *
Li-Salz, X = Br	-70°	0,35	0,05
= $(PhO)_2PO_2$	-10°	2,0	0,4
= $(PhO)PhPO_2$	+10°	7.1	1.4
= Ph_2PO_2	+80°	15.6	3.4
Silaazetidin	+155°	sehr groß**)	

*Die Reaktivität von Dimethylbutadien als En ist als Gesamtreaktivität berechnet (bezogen auf beiden En-Komponenten in diesem Molekül).

**Trotz der hohen Ausbeute an [2+4]-Cycloaddukt bei Verwendung der Silaazetidinquelle ist diese für die präparative Darstellung des Silacyclohexens weniger geeignet, da das gleichzeitig entstehende $Ph_2C=NSiMe_3$ nur schwer abgetrennt werden kann. Es empfiehlt sich, die Thermolyse der Phosphor- bzw. Phosphonsäurequelle in Gegenwart eines entsprechenden Überschusses an leicht abzutrennendem Dimethylbutadien durchzuführen (vgl.Versuch 24). Nach chemischer Abtrennung des En-Reaktionsprodukts mit Azodicarbonester (vgl. Versuch 25,Kap.1.2.2.) läßt sich das Silacyclohexen rein isolieren. Das starke Anwachsen der Ausbeute erklärt sich aus den für Diels-Alder- bzw. En-Reaktionen typischen negativen Aktivierungsentropieen[98,110] (vgl.dazu Kap.1.2.7.). Die Struktur des Silacyclohexens folgt zwanglos aus seinem ^{1}H-NMR-Spektrum:

Abb.7: ^{1}H-NMR-Spektrum von 1,1,3,4-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexen(3) in CCl_4.



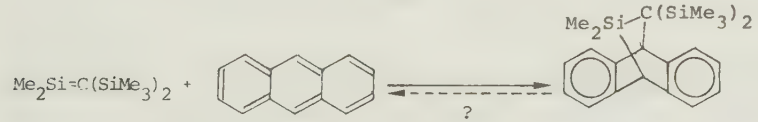
Wie bereits in Kap.1.2.2. erwähnt, "hemmt" THF bei der Thermolyse von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ die Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit Dimethylbutadien (möglicherweise wird das elektrophile Silicium blockiert) weitgehend.

Weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Phänomens wurden nicht durchgeführt. Daß offenbar auch andere, speziell bei der Thermolyse der Lithiumsalzquellen auftretende, die Reaktivität beeinflussende Faktoren eine Rolle spielen, zeigen von Brook et al.[6] durchgeführte Versuche, denen zufolge ein unter vergleichbar milden Be-

dingungen synthetisiertes Silaethen $(Me_3Si)_2Si=C(OSiMe_3)Ph$ in THF mit Dimethylbutadien unter [2+4]-Cycloaddition reagiert.

b. Anthracen:

Die Cycloaddition von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit Anthracen gemäß



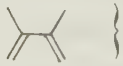
erfolgt bis 80°C ($Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$, Versuch 31) selbst bei einem Anthracenüberschuß nicht. Demgegenüber erhält man bei 151°C (Silaazetidin, Versuch 79) 9,10-Dihydro-9,10-[11,11-dimethyl-12-12-bis(trimethylsilyl)-11-silaethano]anthracen in 78% Ausbeute ("Reaktivität" 4,8). Möglicherweise erfolgt bei sehr hohen Temperaturen wieder [2+4]-Cycloreversion (gestrichelter Pfeil, vgl. dazu[62,112]).

1.2.7. Konkurrenzversuche mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$

Im Gegensatz zu theoretischen Voraussagen über die Reaktivität von Silaethenen existieren nur sehr wenige experimentelle Ergebnisse[22,28]. Immerhin konnte gezeigt werden, daß die Elektrophilie des Siliciums ungleich mehr als die Nucleophilie des Kohlenstoffs von Bedeutung für Silaethen-Reaktionen ist. Unsere unter milden Bedingungen verlaufende Synthese von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ ist eine gute Voraussetzung für Reaktivitätsstudien (z.B. Vergleich der Reaktivität verschiedener Fänger bezüglich $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$). Für die in Tab.15 zusammengefaßten Konkurrenz-

reaktionen von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit mehreren Fängern wurde $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ nahezu ausnahmslos durch Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ erzeugt. Lediglich für das Konkurrenzstudium zwischen Benzophenon und Trimethylsilylazid war die Verwendung einer Tieftemperaturquelle ($p\text{-}TolSO_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ erforderlich, um Folgereaktionen zu verhindern (vgl.Kap.2.2.4.).

Tab.15: Konkurrenzversuche mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$

Abfänger A	Abfänger B	Reaktivität A:B gef.	Reaktivität A:B ber.*	Versuch Nr.	Einzelvers. Nrs.
	Me_3SiOMe	1:1,8	1:1,6	61	27,57
	PhN=NPh	1:20	1:20	62	27,43
$Ph_2C{=}NSiMe_3$	PhN=NPh	1:3,7	1:3,1	63	34,43
PhN=NPh	$Me_3SiN{=}NSiMe_3$	1:6	-	64	43,42
$Me_3SiN{=}NSiMe_3$	Me_3SiN_3	sehr klein	-	65	42,47
Me_3SiN_3	$Ph_2C{=}O$	1:1,8	-	66	47,38
$Ph_2C{=}O$	PhN_3	sehr klein	-	67	38,46

* Aus Verhältnis Fängerreaktion : Dimerisierung (vgl. Kap. 1.2.1.c.) berechnet.

Experimentell bestimmte und aus den Einzelversuchen berechnete Reaktivitäten von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ bezüglich Fängern stimmen gut überein. Insgesamt ergibt sich folgende Reaktivitätsreihe für Fänger bei ca. $0^{\circ}C$ (Reaktivität von Me_3SiCl, dem schwächsten Fänger, identisch 1):

Fänger	Me_3SiCl < $PhC{\equiv}N$ <		< Me_3SiOMe < N_2O < $Ph_2C{=}NSiMe_3$ <
Reaktivität (rel.)	1	4,5	120	210	250	700

Fänger	$(PhO)_2PO_2SiMe_3$ <	$PhN{=}NPh$ <	$Me_3SiN{=}NSiMe_3$ ≪	Me_3SiN_3 <	Ph_2CO ≪	PhN_3
Reaktivität	1600	2400	14500			

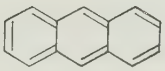
Anmerkungen:

1) Bei Fängern, die mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ zwei verschiedene Produkte bilden, ist die Gesamtreaktivität angegeben (dies sind: Dimethylbutadien, $Ph_2C{=}NSiMe_3$ und $(PhO)_2PO_2SiMe_3$, vgl. Versuche 24,34,53).

2) Leider konnte bei der Konkurrenz $Me_3SiN{=}NSiMe_3/Me_3SiN_3$ keine Reaktion des Azosilans nachgewiesen werden (Versuch 65), sodaß kein "Anschlußwert" erhalten werden kann. Die Reaktivität von Me_3SiN_3 ist mithin viel größer als die von $Me_3SiN{=}NSiMe_3$ (möglicherweise Direktreaktion bei Verwendung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$, mit $p\text{-}TolSO_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ konnte aber ebenfalls keine Reaktion von $Me_3SiN{=}NSiMe_3$ nachgewiesen werden).

3) Die in der angegebenen Reaktivitätsreihe sind aus den in Kap. 1.2.1.c genannten sowie aus rein meßtechnischen Gründen ; (^1H-NMR-Integration) mit etwa $\pm$10% Fehler behaftet.

Die Reaktivitätsverhältnisse bei höheren Temperaturen (Silaazetidin-Quelle) sind noch nicht systematisch untersucht worden. Hinzu kommt, daß viele Addukte thermolabil sind und bei hohen Temperaturen zerfallen. Folgende qualitative Reihenfolge wurde gefunden ($T \sim 150^{\circ}$):

Me_3SiCl < Me_3SiNMe_2 <  < Me_3SiOMe <

Lediglich das Reaktivitätsverhältnis zwischen Me_3SiOMe und Dimethylbutadien konnte bei 157° direkt bestimmt werden (Versuch 76, Ergebnis s. Diskussion).

Die Konkurrenzversuche bestätigen die elektrophile Natur des Silaethens $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$. So findet man z.B. die Reaktivitätsreihe $Me_3SiN{=}NSiMe_3 > PhN{=}NPh \gg (Me_3Si)_2N{-}N{=}N{-}N(SiMe_3)_2$ (abnehmende Lewis-Basizität). Die Bereitschaft des Silaethens, Cycloadditionen einzugehen, ist im Falle unseres Systems durchwegs größer, als sich in polare Einfachbindungen einzuschieben. So reagiert z.B. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit Me_3SiN_3 nur unter Cycloaddition (vgl.dazu Reaktion des Silaketimins $Me_2Si{=}NSiMe_3$ mit Me_3SiN_3 in Kap.2.2.3.u.2.2.5.). Bei höheren Temperaturen scheinen Cycloadditionen aus entropischen Gründen noch mehr begünstigt zu sein. So beträgt das Reaktivitätsverhältnis Dimethylbutadien zu Me_3SiOMe bei ca. 0°C 1:1,8, um bei 157°C auf 5:1 anzusteigen (vgl.Versuche 61,76). Die Reaktivität wird offenbar auch sterisch beeinflußt, da z.B. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit $Ph_2C{=}NR$, nicht dagegen mit $(Me_3Si)_2C{=}NR$ (R=Me_3Si,Ph) reagiert (vgl.Versuche 34,37).

Für das intermediäre Auftreten von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ spricht z.B., daß im Falle des Dimethylbutadien-Fängers die Ausbeuten an [2+4]-Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt unabhängig von der $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Quelle gleich sind, (vgl.Kap.1.1.2.5.) und daß andere Fänger mit Dimethylbutadien direkt oder indirekt um die $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Zwischenstufe konkurrieren können (vgl.Reaktivitätsreihe). Ist letzteres nicht der Fall, so ist eine direkte Reaktion des Fängers mit dem Silaethengenerator nicht auszuschließen.

2. Darstellung und Reaktivität des Silaketimins $Me_2Si{=}NSiMe_3$

2.1. Darstellung von $Me_2Si{=}NSiMe_3$

2.1.1. Literaturübersicht über Silaketimine >Si=N<

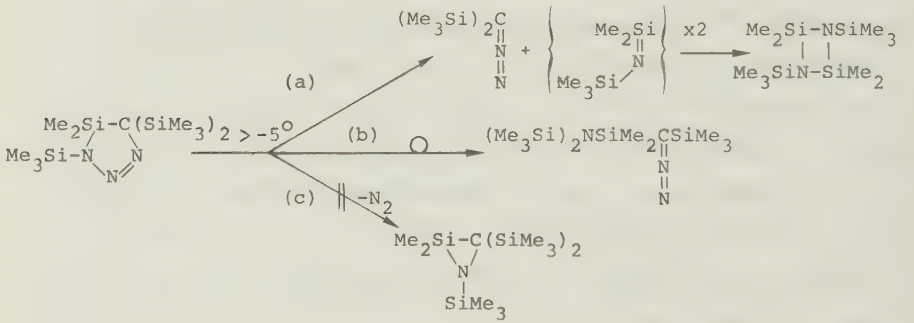
Über Silaketimine (Iminosilane, Silaimine) mit dem charakteristischen Si=N-Atomgerüst liegen weit weniger Untersuchungen als über Silaethene vor. So gab es zum Zeitpunkt der ersten zweifelsfreien Silaethensynthese im Jahre 1966 erst wenige Veröffentlichungen[115,116], in denen die Möglichkeit einer Silaketimin-Zwischenstufe diskutiert wurde. Erst 1974 konnten von L.H.Sommer et al. Silaketimine als Reaktionszwischenstufe experimentell wahrscheinlich gemacht werden[60]. In der Folgezeit wurden weitere thermische und photolytische Darstellungsmethoden für Silaketimine entdeckt (vgl.Tab. 27, Abschnitt E).

Nachfolgend wird auf eigene Darstellungsmethoden für $Me_2Si{=}NR$ ($R=SiMe_3$,Ar) näher eingegangen.

2.1.2. Silaketimine durch Thermolyse von Silatriazolinen

a. Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

Das nachfolgend der Einfachheit halber Silyltriazolin genannte Cycloaddukt von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ und Me_3SiN_3 (vgl.Titel) thermolysiert,wie bereits in Kap.1.2.5. beschrieben, ab ca. -5^{o} unter Spaltung (a) und Umlagerung (b) gemäß



Die bei den meisten Triazolinthermolysen[129] eintretende Stickstoffeliminierung (c) wurde nicht beobachtet. Offenbar ist die Bildung der nach (a) und (b) entstehenden Bis(silyl)diazomethane thermodynamisch entscheidend für den Reaktionsablauf (vgl. dazu[84]; vgl. hierzu auch eine erst kürzlich von Brook et al. veröffentlichte Arbeit[130] über ein entsprechendes monosilyliertes Triazolin, das ebenfalls gemäß (a) thermolysieren soll.). Für (a) und (b) ist dabei sowohl ein Synchron- als auch ein Stufenmechanismus denkbar. Über den Nachweis der Silaketimin-Zwischenstufe vgl. Kapitel über Reaktionen.

Über das Verhältnis Spaltung: Umlagerung (a:b, in Abhängigkeit von der Temperatur und An- oder Abwesenheit von Me_3SiN_3 gibt Tabelle 16 Auskunft. Hiernach nimmt die Spaltung des Silyltriazolins mit steigender Temperatur auf Kosten der Umlagerung zu; ersterer Reaktion kommt demnach die höhere Aktivierungsenergie zu. Darüberhinaus begünstigt anwesendes Trimethylsilylazid die Umlagerung. Dieser katalytische Effekt liegt bei einer Thermolysetemperatur um 0°C innerhalb der ^{1}H-NMR-Meßgenauigkeit und nimmt, wie aus Tab.16 ersichtlich, mit steigender Temperatur zu. Eine schlüssige Deutung kann hierfür noch nicht gegeben werden (möglicherweise vermag Me_3SiN_3 als Silylgruppenüberträger zu fungieren).

Das durch Spaltung des Silyltriazolins bei 0° entstehende Silaketimin dimerisiert sich quantitativ unter Bildung von - auch auf anderem Wege zugänglichem[131] - 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan. Bei höheren Darstellungstemperaturen verschwindet $Me_2Si{=}NSiMe_3$ zunehmend auf anderen Wegen (Polymerisationsreaktionen, vgl. dazu nächstes Kapitel). In Anwesenheit überschüssigen Trimethylsilylazids läßt sich gebildetes Silaketimin aber vollständig von Me_3SiN_3 abfangen (vgl.Kap.2.2.3. u.2.2.5.).

Darstellung und Reaktionen von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ wurden präparativ zweckmäßig nach folgendem Eintopfverfahren durchgeführt: Das Silyltriazolin wird dabei durch Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$, generiert mittels eines Tieftemperaturgenerators (Versuch 48), bei tiefen Temperaturen in situ dargestellt, und anschließend mit dem gewünschten Reaktionspartner für $Me_2Si{=}NSiMe_3$ vereinigt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch durch Entfernen des Kühlbades auftauen, wobei

Tab.16: Verhältnis Spaltung: Umlagerung des Silyltriazolins bei verschiedenen Temperaturen in An- und Abwesenheit von Me_3SiN_3 (Folgereaktionen von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ sind nicht angegeben)

$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Quelle	Molverh. Me_3SiN_3: Silaethen-quelle	T	Lsm.	%Ausb. Triazolin	% (a) (Spaltg.)	% (b) (Umlgg.)	Vers. Nr.
Li-Salz,							
X = p-$TolSO_3$	1:1	0°	Et_2O/THF	100	55	45	48
= p-$TolSO_3$	2:1	0°	Et_2O/THF	100	50	50	80
= $(PhO)_2PO_2$	1:1	0°	Et_2O	100	54	46	47
= $(PhO)_2PO_2$	6:1	0°	Et_2O/THF	100	48	52	82,83
= $(PhO)PhPO_2$	1:1	+10°	Et_2O	100	54	46	47
= $(PhO)PhPO_2$	5:1	+10°	Et_2O	100	48	52	84
= Ph_2PO_2	1:1	+60°	Et_2O	n.b.	76	24	47
= Ph_2PO_2	15:1	+88°	Me_3SiN_3	100	55	45	81
gelbes Silaoxin *	2:1	80°	Ether	100	77	23	102
gelbes Silaoxin *	15:1	90°	Me_3SiN_3	100	70	30	102
farbloses Silaoxetan **	2:1	118°	Ether	47	84	16	107
Silaazetidin	2:1	157°	Ether	100	89	11	74

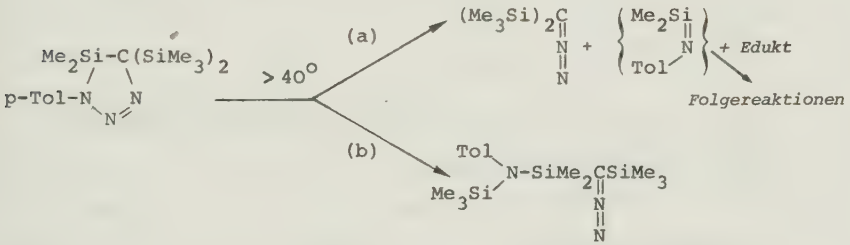
* Das Silaoxin reagiert nur formal als Silaethen-Quelle (vgl.Kap.1.2.4.c.)

** Das Silaoxetan lagert sich offenbar teilweise in das Primäroxetan um, welches dann mit Me_3SiN_3 reagiert (vgl.Kap. 1.2.4.c. sowie Kap. 3.2.).

$Me_2Si{=}NSiMe_3$ aus dem Silyltriazolin in etwa 50%iger Ausbeute entsteht und mit dem Fänger reagieren kann. Es entfällt somit die zeit- und substanzraubende Isolierung der $Me_2Si{=}NSiMe_3$-Quelle.

b. Thermolyse von 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-p-tolyl-5-sila-1,2,3-triazolin

Die Thermolyse des im folgenden kurz Tolyltriazolin genannten Addukts aus $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ und Tolylazid (Versuch 46) verläuft wohl entsprechend dem Silyltriazolin gemäß



(entsprechendes gilt offenbar für 5,5-Dimethyl-1-phenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin). Die Ausbeuten der Thermolyseprodukte sind in Tab.17 wiedergegeben (Thermolysehalbwertszeit bei 50° ca.90 min.).

Tab.17: Ausbeuten der Thermolyseprodukte des Tolyltriazolins bei verschiedenen Temperaturen sowie in An- und Abwesenheit von Me_3SiN_3

T	%(a) (Spaltg.)	%(b) (Umlagg.)	Verhältnis (a:b)	%"Folge-produkte"	Versuch Nr.
50°	50	27	1,8:1	23**	95
50°*	66	34	1,9:1	0	96
100°	49	19	2,6:1	32**	95

* Thermolysiert in Gegenwart eines 6-fachen Überschusses an Me_3SiN_3

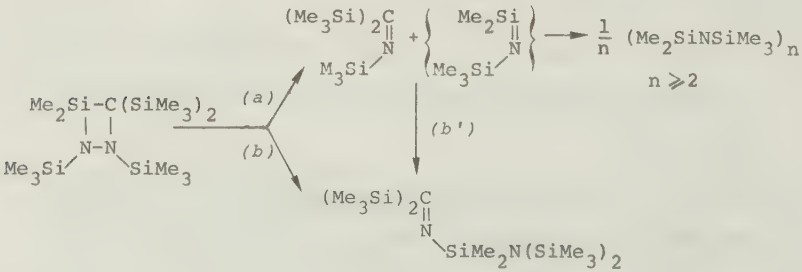
** Als Folgeprodukte werden die unbekannten Reaktionsprodukte von $Me_2Si{=}N\text{-}Tol$ mit dem Edukt bezeichnet (s.unten).

Wieder nimmt die Spaltung (a) mit steigender Temperatur auf Kosten der Umlagerung (b) zu. Das postulierte Silaketimin-Zwischenprodukt $Me_2Si{=}N\text{-}Tol$ reagiert in unbekannter Weise weiter. Polymere der Formel $(Me_2SiN\text{-}Tol)_n$ wurden nicht aufgefunden. Führt man die Thermolyse in Gegenwart eines Überschusses an Me_3SiN_3 durch, so lassen sich die Folgereaktionen völlig unterdrücken, und man erhält $(Me_3Si)TolNSiMe_2N_3$.

2.1.3. Thermolyse von 3,3-Dimethyl-1,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-3-sila-1,2-diazetidin

a. Thermolyseverlauf

Die Thermolyse des kurz Siladiazetidin genannten [2+2]-Cycloaddukts von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ und $Me_3SiN{=}NSiMe_3$ (vgl.Kap. 1.2.4.d.,Versuch 42) verläuft gemäß



(Zum Nachweis von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ vgl.Reaktionen).

Tab.18: Produktausbeuten der Siladiazetidinthermolyse bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen

Lsm.	T	C ($Mol \cdot l^{-1}$)	% (a)	% (b+b')	% $(Me_2SiNSiMe_3)_2^*$	Vers. Nr.
Benzol	81°	0.1	50	50	20	98a
Benzol	81°	0.35	38	62	68	98b
Benzol	77°	0.5	33	67	30	98c
Benzol	77°	1.42	34	66	21	98d
-	90°	in Subst.	65	35	70	98e
Ether	154°	0.6	75	25	21	98f

* Die Prozentzahlen beziehen sich auf das durch (a) (Spaltung) gebildete Ketimin (theoretisch 100%).

Wie aus Tab.18 ersichtlich, dimerisiert $Me_2Si{=}NSiMe_3$ in Abwesenheit eines Fängers nicht ausschließlich, sondern bildet darüberhinaus Polymere. Bei einer massenspektrometrischen Untersuchung des Versuchs 98d wurden Massen m/e für Moleküle $(Me_2SiNSiMe_3)_n$, n=3,4 usw. gefunden. ^{1}H-NMR-spektroskopisch ließen sich die Verbindungen noch nicht eindeutig zuordnen[132]. Die Polymerisation bzw. Dimerisierung von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ läßt sich mit Fängern - insbesondere Me_3SiN_3 - quantitativ unterdrücken (vgl.Kap.2.2.5.).
Die Thermolyse des Siladiazetidins erfolgt nach erster Reaktionsordnung (vgl.Abb.8), was dafür spricht, daß zumindestens teilweise $Me_2Si{=}NSiMe_3$ direkt entsteht (gebildetes $Me_2Si{=}NSiMe_3$ könnte mit Ring weiterreagieren). Über die zeitliche Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte informiert Abb.9. Der Konzentrationsverlauf (Tab.18) als auch der zeitliche Verlauf (Abb.9) der Thermolyseproduktausbeuten des Siladiazetidins läßt sich u.a. damit erklären,

Abb.8: Kinetik der Thermolyse des Siladiazetidins bei 77°C (Versuch 98c)

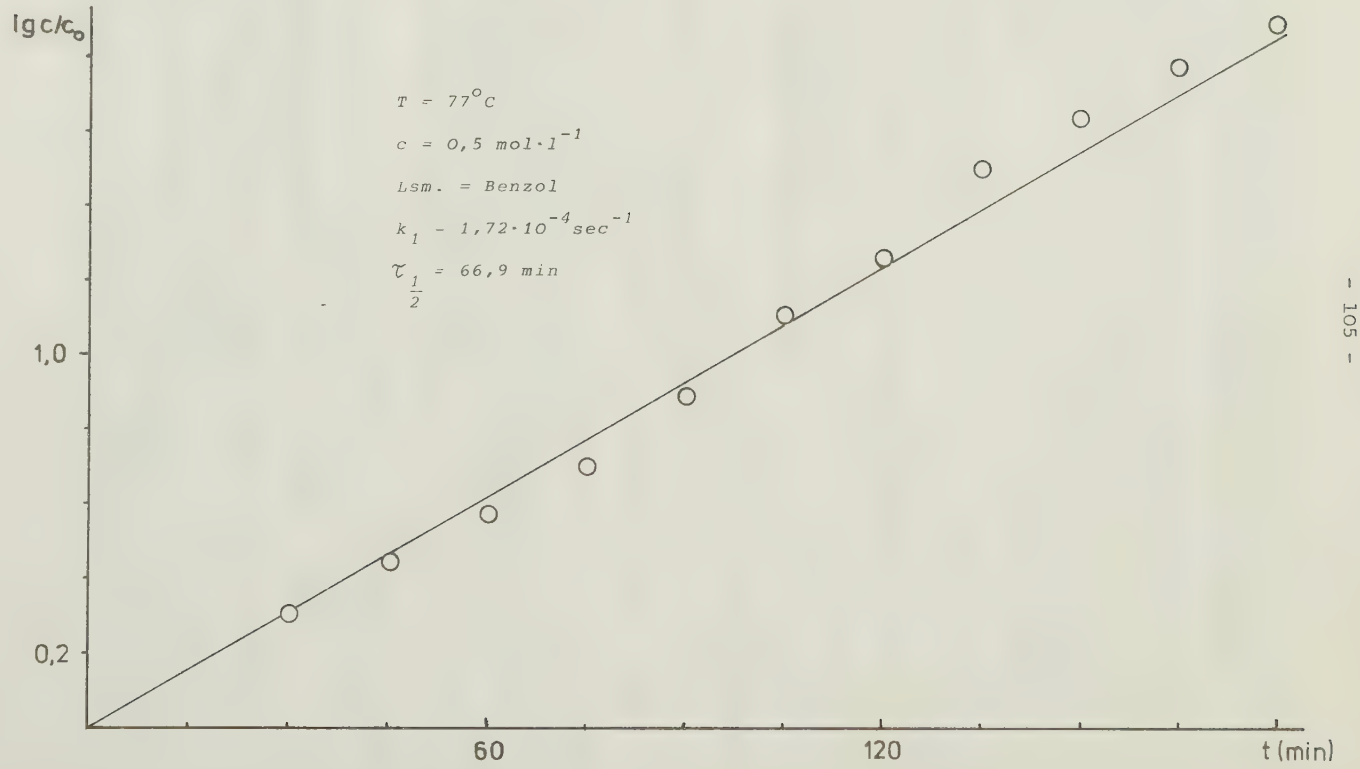
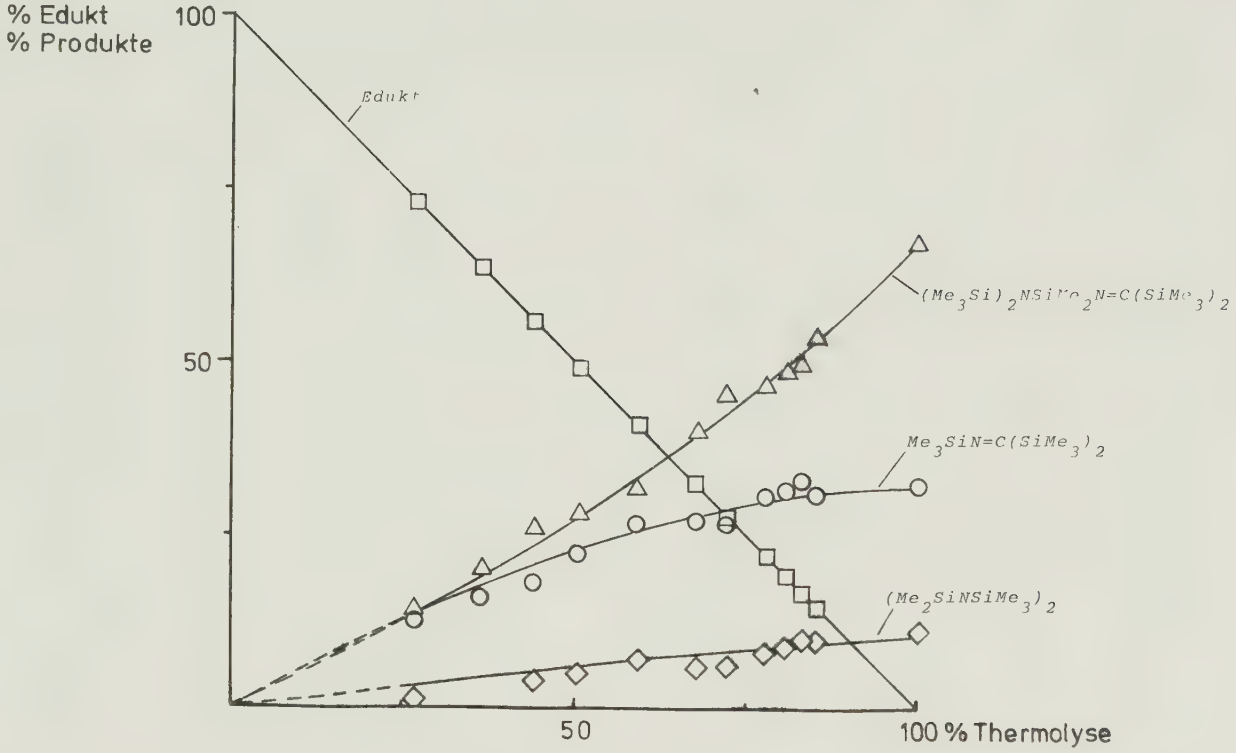


Abb.9: Zeitliche Bildung der Produkte der Thermolyse des Siladiazetidins (Versuch 98c)



daß das "Umlagerungsprodukt" $(Me_3Si)_2NSiMe_2N{=}C(SiMe_3)_2$ nicht nur intramolekular (b) sondern auch intermolekular (b') durch Einschiebung von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ in die Si-N-Einfachbindung des bei der Spaltung (a) entstehenden Ketimins $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$ entsteht. Durch Zugabe eines großen Überschusses an Me_3SiN_3, einem sehr guten Fänger für $Me_2Si{=}NSiMe_3$, läßt sich das Verhältnis inter- zu intramolekularer Umlagerung quantitativ erfassen (Tab.19).

Tab.19: Thermolyse des Siladiazetidins, Ausbeuteverhältnis Spaltung zu Umlagerung in An- oder Abwesenheit von Me_3SiN_3

T (^oC)	C ($mol \cdot l^{-1}$)	Me_3SiN_3: Edukt	%(a) Spaltg.	%(b+b') Umlgg.	%(b') inter	%(b) intra	Vers. Nr.
77	0,56	-	33	67	33	34	98c
77	0,5	10:1	66	34			99a
154	0,6	-	75	25	3	22	98e
154	0,3	7:1	78	22			99b

Sehr auffällig ist die drastische Abnahme der intermolekularen Umlagerung ((b'); Insertion von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ in Si-N=) bei Verdoppelung der Thermolysetemperatur. Offenbar nimmt die relative Reaktivität von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ bezüglich $(Me_3Si)_2C{=}N{-}SiMe_3$ ab, bezüglich anderer Folgereaktionen von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ zu (vgl.dazu Kap.2.2.3.u.2.2.5.). Überraschend ist der Befund, daß die intramolekulare Umlagerung nicht gemäß

abläuft, insbesondere da das entstehende Produkt energetisch ähnlich wie das tatsächlich entstehende Umlagerungsprodukt sein sollte. Der Mechanismus der intramolekularen Umlagerung des Siladiazetidins ist noch unklar.

b. Thermolyseprodukte

Die Thermolyse des Siladiazetidins erschließt nicht nur den Zugang zu $Me_2Si{=}NSiMe_3$, sondern auch zu bisher unbekannten, vollsilylierten, tintenblauen Ketiminen $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_2R$ (R=Me, $N(SiMe_3)_2$), die mit dem blauen "Azosilan" $Me_3SiN{=}NSiMe_3$[12] hydridisoster sind. Auch bei ihnen beobachtet man mithin eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Extinktionsmaximums verglichen mit organylsubstituierten Derivaten (vgl.dazu[133]).

Tab.20: Übersicht über charakteristische spektroskopische Daten einiger Organyl- und Silylketimine

Verbindung (Struktur)	Farbe	λ_{max} $lg\epsilon$	$\nu_{C=N}$ (cm^{-1})	Darst. Vers./Lit.
$(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$	blauviolett	λ_1= 224 λ_2= n.b.*	1597 m	98
$(Me_3Si)_2C{=}N$ $(SiMe_3)_2N{-}SiMe_2$	blauviolett	n.b.*	1626 m	98
$(Me_3Si)_2C{=}NPh$	orangefarben Lsg.:gelb	λ_1=248nm λ_2=403nm $lg\epsilon_1$=3,94 $lg\epsilon_2$=2,65	1592 m	49
$Ph_2C{=}NSiMe_3$	gelb	λ_1= 243nm λ_2= 364nm $lg\epsilon_1$=4,24 $lg\epsilon_2$=1,89	1648 sst	l.c. 154
$Ph_2C{=}N{-}SiMe_2$ $(Me_3Si)_3C$	gelb	n.b.	1642 sst	69

* λ_{2max} >800 nm, lag außerhalb des Meßbereichs von Zeiss DMR 10

Zur Darstellung des Ketimins $(Me_3Si)_2C=NSiMe_3$ in hoher Ausbeute thermolysiert man das Siladiazetidin zweckmäßig in Gegenwart von Me_3SiN_3 (vgl.Tab.19; zudem das Ketimin von den Produkten aus $Me_2Si=NSiMe_3$ und Me_3SiN_3 (vgl.Kap.2.2.5.) leichter abzutrennen ist als von $(Me_2SiNSiMe_3)_2$, das in Abwesenheit von Me_3SiN_3 gebildet wird).

Das Ketimin $(Me_3Si)_2C=NSiMe_3$ läßt sich nicht gemäß

$$2(Me_3Si)_2C=NSiMe_3 + 3\ H_2O \not\longrightarrow 2\ (Me_3Si)_2C=O + (Me_3Si)_2O + 2NH_3$$

zu Bis(trimethylsilyl)keton hydrolysieren. Die Einwirkung von Wasser bzw. Trifluoressigsäure (Protolyse) führt zu einer Vielzahl von nicht identifizierten Produkten.

2.2. Reaktionen von $Me_2Si{=}NSiMe_3$

2.2.1. Literaturübersicht über Silaimin-Reaktionen und Vorbemerkungen

Bei Vergleich der Reaktivität von Silaethenen und Silaketiminen erwartet man aufgrund des bei letzteren noch beträchtlich größeren Elektronegativitätsunterschiedes der Doppelbindungspartner eine stärkere Bindungspolarisierung gemäß

Bislang existieren keine theoretischen Berechnungen über den Bindungszustand der Silaketimine, doch dürfte die π-Bindungsenergie halb so groß sein wie die einer C=N-Doppelbindung. Verglichen mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ sollte $Me_2Si{=}NSiMe_3$ aufgrund der höheren Bindungspolarisierung,des freien Elektronenpaares am Stickstoff sowie der geringeren sterischen Hinderung insgesamt reaktiver sein. Über bislang beschriebene Umsetzungen der Silaimine unterrichtet Tabelle 21.

Tab.21: Bisher bekannte Umsetzungen von Silaiminen (einschließlich eigener Untersuchungen)

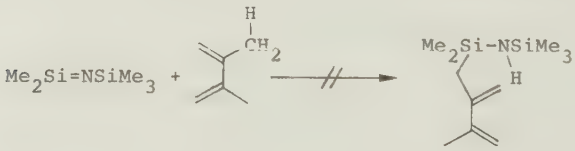
Reaktionstyp	Edukt	Si=N-Darst./Rkt.-Bed.	zit.Lit.
	a-b=		
Insertion	O-H	C/hv,RT	118
	-Si-Cl	C/hv,RT	118
		$A_1, A_2 / -5^{o}C < T < 154^{o}$	128

Reaktionstyp	Edukt	Si=N-Darst./Rkt.Bed.	zit.Lit.
Insertion	-Si-O-	A_1,C/ > 600°C,hv	117,118
		A_2/0°C	128
	-Si-N<	A_1/ > 600°C	117
		A_1,A_2/0°< T< 154°C	128
[2+2]-	a=b= >C=O	A_1/ > 600°C	60,117
		A_1,A_2/0°< T < 160°C	128
	(C) =S=O	A_5/ ~ 60°C	127
[2+3]- Cyclo- addition	a=b=c= −N=N=N	A_1,A_2/15°< T <160°	128

2.2.2. En-Reaktionen von $Me_2Si=NSiMe_3$

Literatur: Keine Angaben

Eigene Ergebnisse: Eine En-Reaktion von $Me_2Si=NSiMe_3$ mit überschüssigem Dimethylbutadien (Versuch 101) gemäß



erfolgt nicht. Massenspektrometrisch läßt sich ein Produkt der Masse $Me_2SiNSiMe_3$·Dimethylbutadien nicht nachweisen, womit gleichzeitig auch eine [2+4]-Cycloaddition (vgl.Kap.2.2.6.) ausgeschlos-

sen werden kann. Als Silaketimin-Quelle wurde das Siladiazetidin bei 77° und 154° verwendet (Produktausbeuten s.Tab.18). $Me_2Si{=}NSiMe_3$ verhält sich mithin gegen Dimethylbutadien anders als $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$, welches unter diesen Bedingungen bevorzugt als Enophil bzw. Dienophil mit Dimethylbutadien reagiert (vgl. Kap.1.2.2.u.1.2.6.).

2.2.3. Einschiebungsreaktionen von $Me_2Si{=}NR$ (R=$SiMe_3$ bzw. p-Tol

a. Insertionen von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ (R=$SiMe_3$)

Literatur: Bislang wurde über Einschiebungen von Silaiminen in O-H, Si-N- und Si-O-Bindungen berichtet (s.Tab.21).

Eigene Ergebnisse: Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktivität von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ ausschließlich bezüglich -Si-Y-Bindungen untersucht. Folgende tabellarische Übersicht gibt Auskunft über durchgeführte Reaktionen:

$Me_2Si{=}NSiMe_3$-Quelle	Fänger	Vers.Nr.
Silyltriazolin Siladiazetidin	Me_3SiCl	90,100
	Me_3SiOMe	91
Silyltriazolin	$(Me_3Si)_2O$	94
	$(Me_2SiO)_3$	93
Silyltriazolin	Me_3SiNMe_2	92
Silyltriazolin	$Me_3SiN{=}C(SiMe_3)_2$	88
Siladiazetidin		99
Silyltriazolin	Me_3SiN_3	80,82,83

Hinweis: Wie aus vorausgehendem Kapitel ersichtlich, thermolysieren die $Me_2Si{=}NR$-Quellen nicht ausschließlich unter Spaltung und $Me_2Si{=}NSiMe_3$-Bildung. Deshalb werden nachfolgend jeweils zwei Ausbeuten angegeben: die relative Ausbeute, bezogen auf entstandenes Silaketimin (=Spaltung) und eingeklammert die absolute, zumeist nur von Verhältnis Spaltung: Umlagerung abhängige Gesamtausbeute.

Me_3SiCl:

Die Einschiebungsreaktion gemäß

$$Me_2Si{=}NSiMe_3 + Me_3SiCl \longrightarrow (Me_3Si)_2NSiMe_2Cl$$

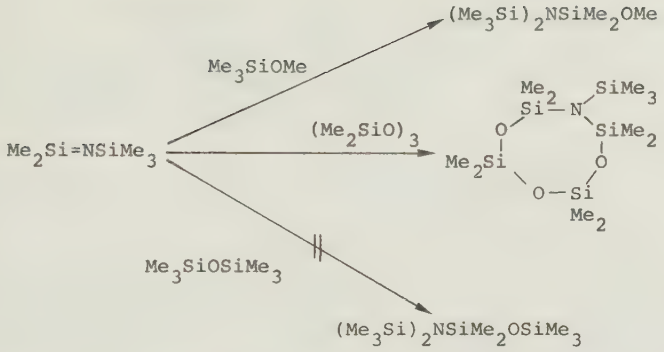
führt - bevorzugt bei tiefen Temperaturen zu - auch auf anderem Wege zugänglichem Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylchlorsilan[134]:

$Me_2Si{=}NSiMe_3$-Quelle	T	Me_3SiCl: Spaltung	% Spaltg.	% Insert.	"Reaktivität"	Vers.Nr.
Silyltriazolin	0°	1:1	50	72(36)	2,57	90
Siladiazetidin	154°	4:1	79	70(55)	-	100

Im Vergleich mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ ist mithin die Reaktivität von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ gegenüber Me_3SiCl deutlich größer.

Me_3SiOMe, $(Me_2SiO)_3$, $Me_3SiOSiMe_3$:

Die Umsetzung von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ mit den wiedergegebenen Si-O-Bindungen gemäß



verläuft bei $0^{o}C$ (Silyltriazolin-Quelle) mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten, wie folgende tabellarische Übersicht zeigt:

Fänger	Fänger: Spaltg.	% Spaltg.	% Insert.	"Reaktivität"	Vers. Nr.
Me_3SiOMe	2:1	50	66(33)	0.97	91
$(Me_2SiO)_3$	18:1	50	s.wenig*	s.klein	93
$(Me_3Si)_2O$	18:1	50	0**	-	94

* Nur mehr massenspektrometrisch nachweisbar.

** Auch massenspektrometrisch nicht mehr nachweisbar.

(Vgl.dazu Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit denselben Edukten in Kap.1.2.3.)

<u>$Me_3Si-NMe_2$, $Me_3Si-N=C(SiMe_3)_2$, Me_3Si-N_3:</u>

$Me_2Si=NSiMe_3$ reagiert mit Me_3SiNMe_2 bei $0^{o}C$ (Silyltriazolin-Quelle) gemäß

$$Me_2Si=NSiMe_3 + Me_3SiNMe_2 \longrightarrow (Me_3Si)_2NSiMe_2NMe_2$$

Die Ausbeuten etc. sind in folgender Übersicht zusammengefaßt:

Me_3SiNMe_2: Spaltg.	% Spaltg.	% Insert.	"Reaktivität"	Vers. Nr.
16:1	50	80(40)	0.25	92

Die Reaktion von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ mit $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$ gemäß

$$Me_2Si{=}NSiMe_3 + Me_3Si{-}N{=}C(SiMe_3)_2 \longrightarrow (Me_3Si)_2NSiMe_2N{=}C(SiMe_3)_2$$

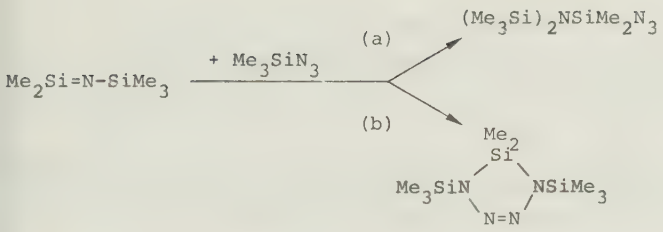
wurde bereits bei der Thermolyse des Siladiazetidins in Kap. 2.1.3. nachgewiesen. Unabhängig synthetisiertes $Me_2Si{=}NSiMe_3$ schiebt sich bei 0^oC nicht ein, wie nachfolgende tabellarische Übersicht zeigt:

Silaimin-Quelle	T	Spaltg. Fänger	% Spaltg.	% Insert.	Vers. Nr.
Silyltriazolin	0^o	1:1	50	0	88
Siladiazetidin	77^o	*	66	50(34)	99a
Siladiazetidin	154^o	*	78	4(3)	99b

* nicht genau ermittelbar

Zwischen niedrigen (überwiegend Dimerisierung) und hohen Reaktionstemperaturen (überwiegend Polymerisierung) findet man ein Maximum der Ausbeute an Insertion.

$Me_2Si{=}NSiMe_3$ reagiert mit Me_3SiN_3 bei etwa 0^oC (Silyltriazolinquelle) quantitativ und praktisch ausschließlich unter Insertion gemäß (a):



Die [?+3]-Cycloaddition (Weg (b)) tritt erst bei höheren Temperaturen ein und wird in Kap.2.2.5. behandelt. An dieser Stelle seien nur die ausschließlich zur Insertion führenden Reaktionsbedingungen angeführt:

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle (Li-Salz)	T	Me_3SiN_3: Spaltg.	% Spaltg.	% Insert.	Versuch Nr.
X = p-$TolSO_3$	0°	1:1	52	100(52)	80
= $(PhO)_2PO_2$	0°	8:1	48	100(48)	82,83

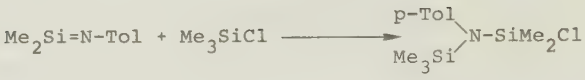
Wegen der quantitativ erfolgenden Insertion konnte kein Verhältnis Insertion:Dimerisierung ("Reaktivität") berechnet werden. Ein Versuch, durchgeführt in Gegenwart eines hohen Überschusses an Me_3SiCl ergab die ungefähre relative Reaktivität Me_3SiN_3: Me_3SiCl=25:1, woraus eine "absolute Reaktivität" von 64 für Me_3SiN_3 resultiert (s.Kap.2.2.7.).

b. Insertionen von $Me_2Si=NTol$ (R=p-Tol)

Das bei der Spaltung des "Tolyltriazolins" entstehende Silaimin $Me_2Si=N-Tol$ wurde ebenfalls chemisch durch 2 Insertionsreaktionen als Reaktionszwischenstufe wahrscheinlich gemacht:

Me_3SiCl:

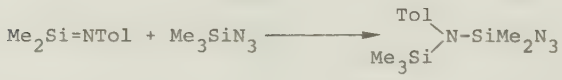
Bei 70°C erfolgt Einschiebung in überschüssiges Me_3SiCl (Versuch 97) gemäß



(bei 6fachem Überschuß an Me_3SiCl 25% (absolut 11%) Ausbeute; vgl.dazu die "bessere" Reaktivität von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ gegenüber Me_3SiCl).

Me_3SiN_3:

$Me_2Si{=}N\text{-}Tol$ reagiert bei 50°C mit überschüssigem Me_3SiN_3 gemäß



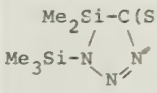
ausschließlich unter Insertion. Die Ausbeute war bei 6fachem Überschuß quantitativ (vgl.dazu Tab.17 in Kap.2.1.2.b.). Die glatt verlaufende Reaktion schließt indirekt aus, daß die bei der Thermolyse des reinen Tolyltriazolins auftretenden, unbekannten Produkte auf andere Weise (etwa durch N_2-Abspaltung) als durch Reaktion des Iminosilans mit dem Edukt entstanden sein können. Ein [2+3]-Cycloadditionsprodukt mit Me_3SiN_3 wurde nicht aufgefunden.

2.2.4. [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von $Me_2Si{=}NSiMe_3$

Literatur: Bisher wurden nur wenige polare Doppelbindungen mit Silaketiminen umgesetzt (vgl.Tab.21). Bei einer kürzlich veröffentlichten Arbeit erscheint es zudem wahrscheinlich, daß die

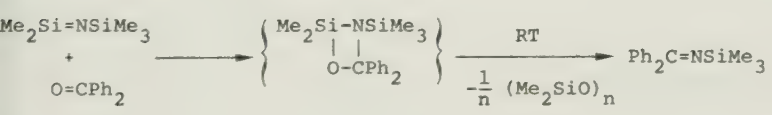
als Silaketiminquellen verwendeten Lithioaminofluorsilane mit den eingesetzten Iso(thio)cyanaten direkt reagieren[127] (vgl. dazu Reaktion von $XSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit $R_2C{=}O$ in Kap.1.2.4.c.).

Eigene Ergebnisse: Folgende Doppelbindungsmoleküle wurden auf ihre Reaktivität gegenüber $Me_2Si{=}NSiMe_3$ hin untersucht:

$Me_2Si{=}NSiMe_3$-Quelle	Edukte	Versuch Nr.
	$Ph_2C{=}O$	85
	PhN=O	89
	$Me_3SiN{=}NSiMe_3$	87
	$PhN{=}NSiMe_3$	

$Ph_2C{=}O$:

Bei 0°C setzt sich $Me_2Si{=}NSiMe_3$ (Silyltriazolinquelle) mit Benzophenon gemäß



um. Nachstehende tabellarische Übersicht gibt die gefundenen Ausbeuten wieder:

$Me_2Si{=}NSiMe_3$-Quelle	$Ph_2C{=}O$: Spaltg.	% Spaltg.	% Cycloadd.	"Reaktivität"	Vers. Nr.
Silyltriazolin	1,6:1	50	44(22)	0,48	85

Die postulierte Silaoxazetidinzwischenstufe konnte ^1H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. $Ph_2C{=}NSiMe_3$ als ein Produkt

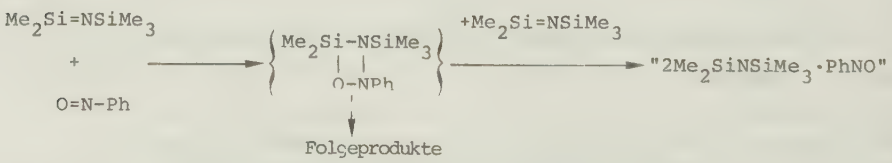
der Reaktion von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ mit $Ph_2C{=}O$ wird auch bei der Umsetzung der beiden isomeren Cycloaddukte mit Me_3SiN_3, bei der das Silyltriazolin wohl intermediär gebildet wird, beobachtet (vgl. Kap.1.2.4.c.). Hier tritt zusätzlich Konkurrenz zwischen $Ph_2C{=}O$ und Me_3SiN_3 bezüglich des Silaketimins auf. In nachfolgender tabellarischer Übersicht sind die Reaktionsbedingungen- und Ausbeuten, soweit sie die $Ph_2C{=}O$-Reaktion betreffen, wiedergegeben:

Triazolin-Quelle (Oxetan+Me_3SiN_3)	T	%$Ph_2C{=}O$-Reaktion	Molverh.max. $Ph_2C{=}O{:}Me_3SiN_3$	Reaktivitätsverh. min. $Ph_2CO{:}Me_3SiN_3$	Vers. Nr.
Silaoxin	80°	17(13)	1:1,1	1:2,5	102
Silaoxin	90°	2,5(2)	1:7	1:5,5	
Silaoxetan	118°	16(7)	1:2,5	1:1,2	107

Anmerkungen: Das Ausbeuteverhältnis bezüglich Me_3SiN_3 + $Me_2Si{=}NSiMe_3$ ist in Tab.22 wiedergegeben. Zum Reaktivitätsverhältnis $Ph_2C{=}O{:}Me_3SiN_3$ s.Kap.2.2.7.

PhN=O:

Die möglicherweise gemäß



verlaufende Reaktion führt zu bisher unbekannten Produkten, unter denen ein Molekül mit der Masse 2 $Me_2Si{=}NSiMe_3{\cdot}PhNO$ aufgefunden wurde. Eine direkte Reaktion von PhNO mit der Quelle bzw. den neben $Me_2Si{=}NSiMe_3$ entstehenden Produkten erscheint unwahrscheinlich.

Tabellarische Übersicht:

$Me_2Si=N-SiMe_3$-Quelle	T	PhNO: Spaltg.	% Spaltg.	% Reakt.	Vers. Nr.
Silyltriazolin	0°	1:1	50	80	89

<u>$Me_3SiN=NSiMe_3$, $PhN=NSiMe_3$:</u>

Eine Reaktion gemäß

$$Me_2Si=NSiMe_3 + Me_3SiN=NSiMe_3 \not\longrightarrow \begin{matrix} Me_2Si\text{-}NSiMe_3 \\ | \quad | \\ Me_3SiN\text{-}NSiMe_3 \end{matrix}$$

wurde bei 0°C (Silyltriazolinquelle, Versuch 87) nicht gefunden. Darüberhinaus war auch keine Insertion in eine Si-N-Bindung des Diazens zu beobachten. $PhN=NSiMe_3$ setzte sich ebenfalls nicht mit $Me_2Si=NSiMe_3$ um.

2.2.5. [2+3]-Cycloadditionen von $Me_2Si=NSiMe_3$-

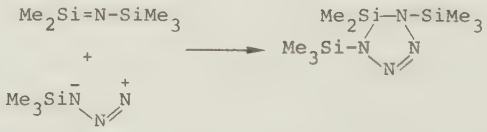
Literatur: Bislang wurde nicht über [2+3]-Cycloadditionen von Silaketiminen berichtet.

Eigene Ergebnisse: Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktivität von $Me_2Si=NSiMe_3$ gegenüber folgenden 1,3-Dipolen untersucht:

$Me_2Si=NSiMe_3$-Quelle	Edukt	Versuch Nr.
Silyltriazolin	$Me_3SiN=N=N$	81,84,102,107
Siladiazetidin		99
Silyltriazolin	N=N=O	86

Me_3SiN_3:

Bei Temperaturen > +10°C tritt bei der Reaktion zwischen $Me_2Si=NSiMe_3$ und Trimethylsilylazid neben der Insertion (vgl.Kap.2.2.3.) auch Cycloaddition gemäß



ein. Wie aus Tab.22 ersichtlich, hängt das Verhältnis Insertion: Cycloaddition nur von der Temperatur, nicht aber von der Silaketiminquelle bzw. ihrer Generierung ab:

Tab.22: Reaktionstemperatur und Ausbeuten bei der Reaktion von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ mit Me_3SiN_3.

$Me_2Si{=}NSiMe_3$-Quelle	T	% Spaltg.	% [2+3]-Rkt. rel.(abs.)	Verhältnis Insert/Cycloadd.	Me_3SiN_3-Reaktion rel.(abs.)	Vers. Nr.
	+10°C	47	5(2)	5:95	100(47)	84
Silyltriazolin	+88°C	55	20(11)	20:80	100(55)	81
	+90°C	70	18.5(13)	20:80	97.5(68)	102
Siladiazetidin	+77°C	66	20(13)	20:80	100(66)	99a
Silyltriazolin	+118°C	84	6(1,3)	11:89	55(22)	107
Siladiazetidin	+154°C	78	10(13)	13:87	100(78)	99b

Die jeweiligen Reaktionen, die hier zur Bildung des Silyltriazolins führen, sind unter der entsprechenden Versuchs-Nr. bereits in Tab.16, Kap.2.1.2.a. angeführt.

N_2O:

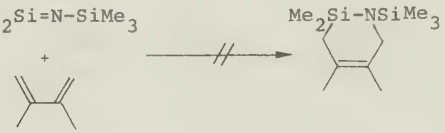
Die erwünschte Reaktion von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ mit N_2O gemäß

wurde nicht beobachtet (0°C, Silyltriazolin-Quelle, Versuch 86).

2.2.6. [2+4]-Cycloadditionen von $Me_2Si=NSiMe_3$

Literatur: Bisher wurde über keine [2+4]-Cycloadditionen von Silaketiminen berichtet.

Eigene Ergebnisse: Die Cycloaddition von $Me_2Si=NSiMe_3$ mit Dimethylbutadien gemäß



(hoher Butadien-Überschuß, Siladiazetidin-Quelle, T=77°,154°, Versuch Nr. 101) konnte nicht verifiziert werden (vgl.Kap.2.2.2.).

2.2.7. Zusammenfassung der Reaktionen mit Silaketiminen

Am auffälligsten beim Vergleich der Reaktivitäten von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und $Me_2Si=NSiMe_3$ ist die Abnahme der Neigung zur Cycloaddition. Während das Silaethen mit vielen Doppelbindungssystemen zu [2+2]-, [2+3]- und [2+4]-Cycloaddukten reagiert, setzen sich nur die reaktivsten Fänger für $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit $Me_2Si=NSiMe_3$ unter Cycloaddition um. Auch die Reaktivität gegenüber Me_3SiN_3 dokumentiert dies: Während das Silaethen ausschließlich unter Cycloaddition reagiert, schiebt sich das Silaketimin (besonders bei niedrigen Temperaturen) hauptsächlich in die Si-N-Bindung ein. Im Falle der Insertionen in Einfachbindungen reagiert $Me_2Si=NSiMe_3$ z.B. mit Me_3SiCl besser als $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$. Im übrigen gilt für beide ungesättigte Systeme die Reaktivitätsreihe $Me_3SiOMe \gg Me_3SiOSiMe_3$.

Da bei der "normalen" Thermolyse des Silyltriazolins das entstehende Silaimin ohne Fänger dimerisiert, kann auch hier wieder eine Fänger-Reaktivitätsreihe aus den Einzelverhältnissen (Abfang: Dimerisierung) erstellt werden. Es gilt für eine Reaktionstemperatur von 0°C:

Fänger	Me_3SiNMe_2	$Ph_2C{=}O$	Me_3SiOMe	Me_3SiCl	Me_3SiN_3
"Reaktivität"	0,25(≡1)	0,5(2)	1,0(4)	2.6(10.4)	65(260)

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktivität des Fänger wurde nicht untersucht. In einem Falle war ersichtlich (Kap.2.2.4.), daß sich das Reaktivitätsverhältnis $Ph_2C{=}O{:}Me_3SiN_3$ bei höheren Temperaturen stark zugunsten des Benzophenons ändert. Hohe Temperaturen begünstigen darüberhinaus die Polymerisationsneigung von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ wie die abnehmenden Ausbeuten, z.B. von Me_3SiCl (Versuch 100) bzw. Me_3SiN_3 (Versuch 74) beweisen.

Für das Auftreten von $Me_2Si{=}NSiMe_3$ als Reaktionszwischenstufe spricht die Tatsache, daß bei der Silyltriazolinquelle das Verhältnis Spaltung zu Umlagerung (s.Kap.2.1.2.a.) in Anwesenheit eines Fängers unverändert bleibt (Es erfolgt mithin keine direkte Reaktion mit dem Fänger). Zudem ist das Ausbeuteverhältnis Insertion zu [2+3]-Cycloaddition bei Me_3SiN_3 als Fänger für ähnliche Temperaturen unabhängig von der Silaketiminquelle:

$Me_2Si{=}NSiMe_3$-Quelle	T	Fänger	% Insert.	% [2+3]-Cycloadd.	Vers. Nr.
Silyltriazolin	88°	Me_3SiN_3	80	20	81
Siladiazetidin	77°	Me_3SiN_3	80	20	99a

3. Versuche zur Darstellung des Silaketons $Me_2Si{=}O$

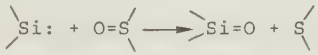
3.1. Literaturüberblick über Silaketone

Silaketone $\geq Si{=}O$ wurden bisher zumeist als Zwischenstufe der Cycloreversion von intermediär aus $\geq Si{=}C\leq$ und Ketonen gebildeten Silaoxetanen (vgl.Kap.1.2.4.c.) postuliert. Erst in jüngerer Zeit (s.Tab.23) gelang es, ihre Existenz durch chemische Abfangversuche wahrscheinlich zu machen[24]. Tab.28 in Abschnitt E gibt die bisher beschriebenen Darstellungsmethoden wieder. Die Doppelbindung der Silaketone (die π-Bindungsstärke wurde auf $\geqslant$158kJ geschätzt[136]) dürfte beträchtlich stärker polarisiert sein als die Doppelbindung der Silaethene und Silaketimine. Eine Folge sollte eine besonders starke Neigung zur Cyclopolymerisierung und zur Insertion in polare Einfachbindungen sein. Tatsächlich wurde und konnte durch uns bisher keine Cycloaddition von Silaketonen beobachtet werden. Die bisher aufgefundenen Insertionsreaktionen sind in Tab. 23 zusammengefaßt. Im folgenden werden einige eigene Versuche zur Darstellung von $Me_2Si{=}O$ vorgestellt.

Tab. 23: Abfangreaktionen (Insertionen) von Silaketonen (meist $Me_2Si{=}O$)

a-b=	Reaktionsbed. ($^{\circ}$C/hv/Gasphase/Lsm)	zit.Lit.
$\geq Si-C\leq$	A_1 > 0°C/Benzol	139
	A_1 > 0°C/Benzol	139
-Si-O-	A_1 >600°C/Gasphase	24
	B_3 >500°C/Gasphase	138
	B_3 hv/Dioxan	137,140

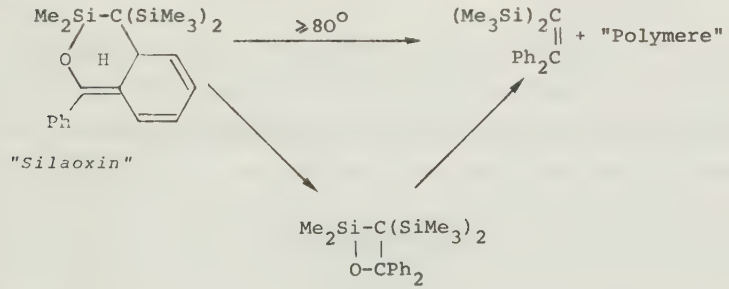
Anmerkung: Als O-Überträger fungiert beim Verfahren B_3 (vgl. Tab.1 auf S.6) Dimethylsulfoxid gemäß



3.2. Thermolyse der Addukte $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=O$

a. Thermolyse des gelben Cycloaddukts ("Silaoxin")

Das durch die Umsetzung von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit $Ph_2C=O$ (Versuch 38) zugängliche Cycloaddukt (mögliche Struktur: Silaoxin) thermolysiert unter bestimmten Bedingungen (s.unten) in einer Reaktion von angenähert 1.Ordnung unter Bildung von $Ph_2C=C(SiMe_3)_2$ und "Polymeren" gemäß



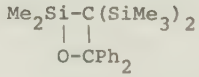
(Versuch 103). Die Thermolyse verläuft offenbar nur in THF oder Benzol ausschließlich "direkt" zu den Produkten. Bei Verwendung von Ether bzw. CH_2Cl_2 bildet sich bis zu einem Gesamtanteil ca. 37% das farblose, isomere "Silaoxetan" (bildet sich in Gegenwart von Me_3SiCl quantitativ: vgl.Kap.1.2.4.c., Versuch 104), welches im Zuge der Thermolyse weiter zu den Endprodukten zerfällt (vgl.Abschnitt b. dieses Kapitels).

Die neben 1,1-Diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)ethylen gebildeten Produkte ("Polymere"; 1 Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum) sind - soweit aus dem Massenspektrum ersichtlich - keine Polymere der Zusammensetzung $(Me_2SiO)_n$. Zu beobachten war ein uneinheitliches Gemisch von Produkten mit Mol-Massen > 1000, die sich untereinander teilweise um (Me_2SiO)-Einheiten unterschieden (vgl. dazu Thermolyse des Silaoxetans mit und ohne zugesetztes Trimethylchlorsilan).

Vollzieht man die Thermolyse in Gegenwart von "Fängern" $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Y$ (Me_3SiNMe_2, Me_3SiOMe, $Me_3SiOSiMe_3$, $(Me_2SiO)_3$; s.Anmerkungen zu den Versuchen 108-111), so ist keine Einschiebung von möglicherweise gebildetem $Me_2Si{=}O$ in die entsprechende Si-Y-Bindung zu beobachten

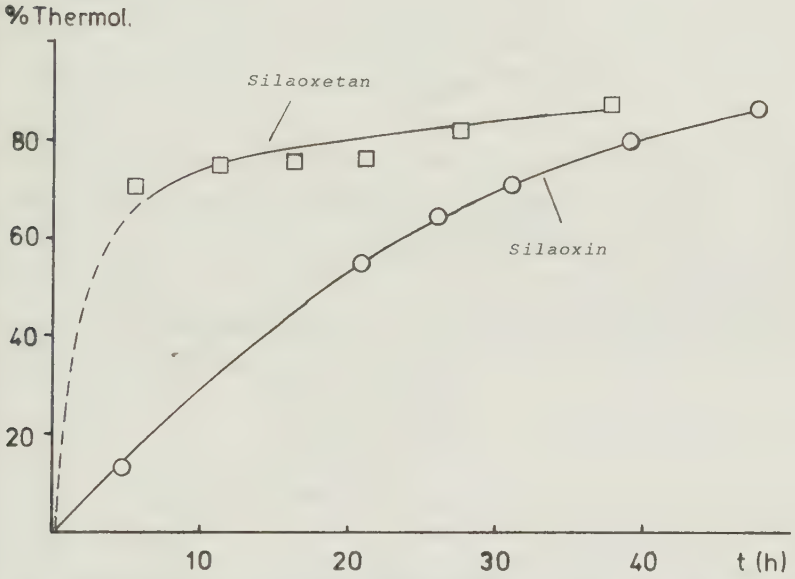
b. Thermolyse des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2{\cdot}Ph_2C{=}O$ ("Silaoxetan")

Das durch die thermische Umlagerung (Versuch 104) des gelben Silaoxins in Gegenwart von Me_3SiCl erhaltene, farblose Silaoxetan liegt wahrscheinlich in der konstitutionsisomeren Form



vor (vgl.dazu Kap.1.2.4.c.). Seine Thermolyse (Versuch 105), die wie im Falle des Silaoxins unter Bildung von $(Me_3Si)_2C{=}CPh_2$ und Polymerprodukten verläuft, ist kinetisch und mechanistisch noch undurchsichtig (Abb.10).

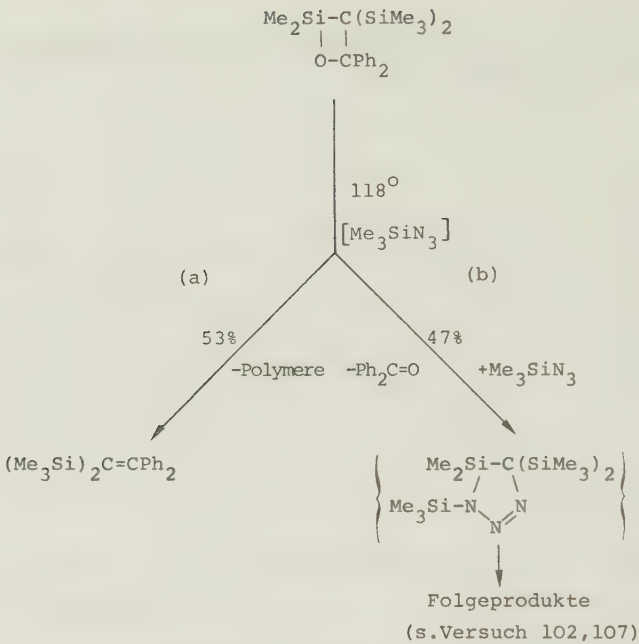
Abb.10: Thermolyseverlauf des Silaoxins und Silaoxetans bei 80°C (Lsm.:THF)



Die gebildeten Polymerprodukte sind laut MS z.T. mit den bei der Silaoxin-Thermolyse entstehenden identisch. Bei der Thermolyse in Gegenwart von Me_3SiNMe_2, Me_3SiOMe, $Me_3SiOSiMe_3$ und $(Me_2SiO)_3$ kann das Auftreten des Silaketons $Me_2Si{=}O$ nicht nachgewiesen werden (Versuche 108-111).

Die Thermolyse in Gegenwart von Trimethylsilylazid (Versuch 107, vgl. dazu Reaktion des Silaoxins mit Me_3SiN_3 in Kap.1.2.4.c., Versuch 102) verläuft in 2 Richtungen:

Anmerkung: Die Hydrolyse des Silaoxetans liefert bisher nicht identifizierte Produkte.



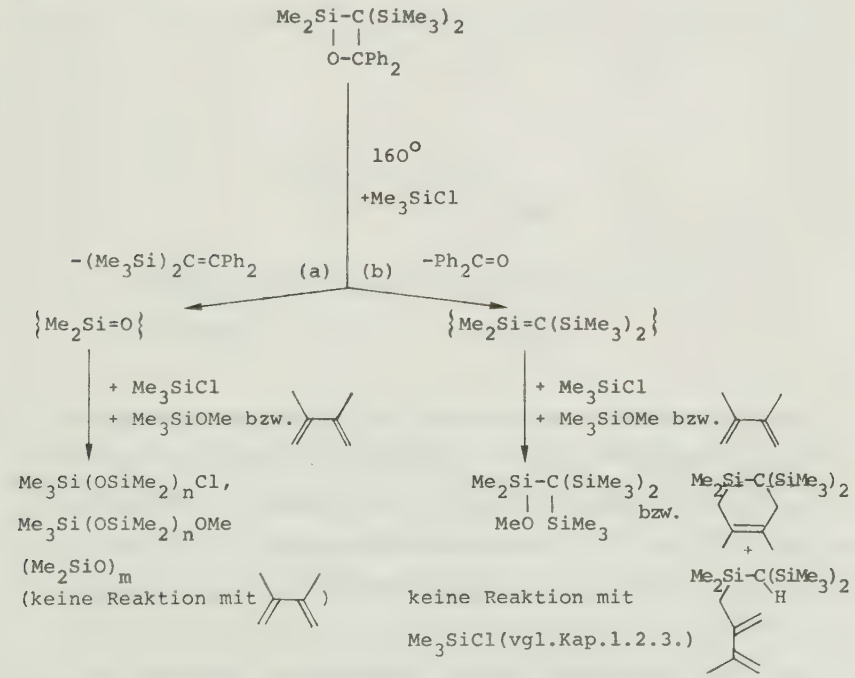
(Bis ca. 50% der Thermolyse erfolgt überwiegend (a)). Möglicherweise bildet sich intermediär z.T. das Silaoxin, welches in bekannter Weise direkt mit Me_3SiN_3 reagiert (vgl.Versuch 102).
Die Thermolysegeschwindigkeit des Silaoxetans in Gegenwart von Trimethylchlorsilan (Versuch 106) ist gegenüber der reinen Verbindung deutlich langsamer (bei 130° nach 3 h ca. 45% Thermolyse gegenüber 60% nach 1/2 h bei 118°C). Die Reaktion verläuft nach folgender Summengleichung:

$$Me_2Si(O{-}CPh_2)\text{-}C(SiMe_3)_2 \xrightarrow[-(n+m)\ (Me_3Si)_2C=Ph_2]{>120^\circ\ x(n+m),+n'Me_3SiCl} n'Me_3Si(OSiMe_2)_nCl + \frac{1}{m}(-Me_2SiO-)_m$$

$$n \geqslant 1 \qquad m \geqslant 3$$

Bei den gewählten Versuchsbedingungen kann die Bildung der Poly(siloxy)chlorsilane aus Me_3SiCl und $(Me_2SiO)_n$ ausgeschlossen werden. Das formale Mono-Insertionsprodukt des Silaketons in Me_3SiCl, $Me_3SiOSiMe_2Cl$ (m=1; etwa 10% Ausbeute) konnte ^1H-NMR-spektroskopisch über eine authentische Probe[141] identifiziert werden.

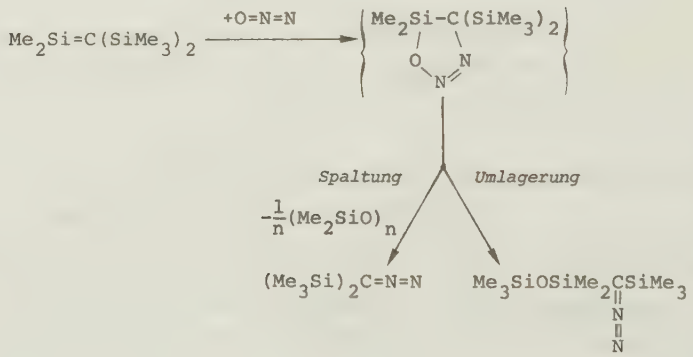
Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß sich bei dieser Thermolyse keine uneinheitlichen Polymerprodukte bilden, sondern (neben den "Insertionsprodukten") praktisch ausschließlich Cyclopolysiloxane $(Me_2SiO)_n$ $n \geqslant 3$. Die Thermolyse des Silaoxetans in Anwesenheit von Trimethylchlorsilan und Me_3SiOMe bzw. Dimethylbutadien (Versuch 112) verläuft formal gemäß



Reaktionsweg (b) wird zu etwa 35% beschritten (vgl.dazu Kap.1.2.4.c.). Das gefundene Verhältnis En-Reaktion: [2+4]-Cycloaddition bei Verwendung von Dimethylbutadien ist das gleiche wie das unabhängig ($Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ + Dimethylbutadien) bei dieser Temperatur ermittelte (vgl.Kap.1.2.2.).

3.3. Thermolyse von $Me_2SiX\text{-}C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von N_2O

In Kap.1.2.5. wurde die zu Bis(trimethylsilyl)diazomethan führende Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ (generiert aus verschiedenen Li-Salz-Quellen) mit N_2O besprochen:



Aus Tab.11 auf S.87 ist ersichtlich, daß mit Vorteil $(PhO)_2PO_2SiMe_2\text{-}C(SiMe_3)_2Li$ als Silathenquelle benutzt wird (Versuch 50). Um zu prüfen, ob $Me_2Si{=}O$ Zwischenstufe der aufgefundenen Cyclopolysiloxane $(Me_2SiO)_n$, $n \geqslant 3$ ist, wurde die Silaethenquelle in Gegenwart von N_2O und gleichzeitig einigen, in Tab.24 zusammengefaßten "Fängern" thermolysiert. In keinem Fall konnte die Bildung eines Abfangprodukts festgestellt werden. Demgegenüber beobachtet man z.T. eine Konkurrenz zwischen N_2O und "Fänger" bezüglich des Sila-

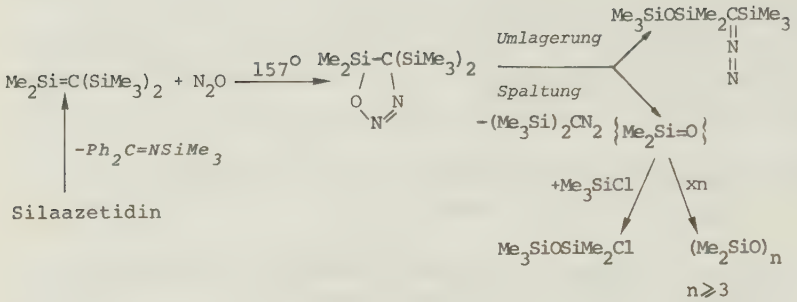
ethens. Insbesondere die nicht erfolgte Insertion in eine Si-O-Bindung von $(Me_2SiO)_3$ (Versuch 116) spricht gegen $Me_2Si{=}O$ als Zwischenprodukt der zu $(Me_2SiO)_n$ ($n \geq 3$) führenden Thermolyse des Addukts $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 \cdot N_2O$.

Tab.24: Thermolyse von $(PhO)_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von N_2O und möglichen Silaketonfängern

Fänger	$Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$-Quelle: N_2O: Fänger	denkbares $Me_2Si{=}O$-Abfangprodukt	Reaktivitätsverhältnis N_2O: Fänger bezüglich $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$	Einzelversuch Nr. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ + Fänger	Vers. Nr.
$(Me_3Si)_2O$	1:10:3	-	100:0	50	116
$(Me_2SiO)_3$	1:10:3	-	100:0	60	117
$Me_3Si{-}NMe_2$	1:10:3	-	100:0	58	118
$(Me_3Si)_2N_2$	1:8:1	-	1:5	42	113
Me_3SiCl	1:14:2	-	1:1	55	114
Me_3SiOMe	1:10:2	-	6:1	57	115

3.4. Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C{=}NSiMe_3$ (Silaazetidin) in Anwesenheit von N_2O

Generiert man $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ aus der Silaazetidin-Quelle bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von N_2O und Me_3SiCl, so erhält man $Me_3SiOSiMe_2Cl$. Die sehr einheitliche Insertion in die Si-Cl-Bindung von Trimethylchlorsilan spricht für die Möglichkeit von $Me_2Si{=}O$ als Reaktionszwischenprodukt:



Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind nachfolgend zusammengefaßt:

$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$-Quelle	Quelle: N_2O: Me_3SiCl	%N_2O-Reaktion mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	% Spaltg. (Umlagg.)	% Insertion rel.(gesamt)	Versuch Nr.
Silaazetidin	1:2:3,5	92	68(32)	70(44)	119

3.5. Zusammenfassung der Versuche zur Darstellung des Silaketons $Me_2Si=O$

Die Thermolyse des [2+3]-Cycloaddukts aus $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot N_2O$ (5-Sila-1,2,3-oxadiazolin) erfolgt möglicherweise unter bestimmten Voraussetzungen (hohe Temperaturen) unter intermediärer Bildung des Silaketons $Me_2Si=O$. Dabei können dann natürlich als Silaketonfänger nur Edukte (mit a-b-Einfachbindungen) eingesetzt werden, die ihrerseits gegenüber $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ deutlich weniger reaktiv sind als N_2O (vgl.dazu Reaktivitätsreihe in Kap.1.2.7.).

C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1. Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff an einer Hochvakuumapparatur unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Dieser wurde zur Befreiung von Restsauerstoff über einen geheizten Kupferkatalysator geschickt und anschließend zur Trocknung durch Türme geleitet, die mit Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat gefüllt waren. Die Vakuumapparatur bestand aus 4 Fallensystemen, die an eine Quecksilberdiffusionspumpe und eine Ölpumpe angeschlossen waren.

Bei kleineren Ansätzen (< 2 mmol) erfolgte die Bestimmung der Ausbeuten normalerweise durch Ausmessen der ^{1}H-NMR-Signale, bei Umsetzungen mit nicht ganz eindeutigem Reaktionsverlauf zusätzlich durch ^{1}H-NMR-Integration gegen eine bestimmte Menge eines internen Standards (Benzol, CH_2Cl_2).

Ether, Tetrahydrofuran, Pentan und Benzol wurden mit Molekularsieb 4Å vorgetrocknet und danach in Umlaufapparaturen über Natriumdraht bzw. Calciumhydrid (Benzol) aufbewahrt. Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden nur für spektroskopische Zwecke benötigt und nach der Trocknung mit P_2O_5 in Glasflaschen über Molekularsieb 4Å aufbewahrt.

1.2. Meßmethoden

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325
Kernresonanzspektrometer Varian A 60 A (^{1}H)
Kernresonanzspektrometer Varian A 100 (^{31}P)
Massenspektrometer Varian CH 7
UV-Spektralphotometer Zeiss DMR 10
Präparativer Gaschromatograph Perkin-Elmer F 21

Bei der Wiedergabe der Kernresonanzspektren bedeutet ein positives Vorzeichen eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. ^{1}H-NMR-Spektren wurden meist in 500 Hz-Meßbereich mit Tetramethylsilan als internem Standard (iTMS) gemessen. Die chemischen Verschiebungen (chemical shifts) in Ether glichen denen in Tetrachlorkohlenstoff, Pentan oder THF. Davon meist deutlich verschieden waren die Verschiebungen in Benzol. Deshalb werden zur Charakterisierung der Substanzen die ^{1}H-NMR-Verschiebungen meist in Ether und Benzol angegeben, Kopplungen werden wie folgt angegeben: D = Dublett M = Multiplett, J = Kopplungskonstante.
Zur Auswertung der ^{31}P-NMR-Spektren bediente man sich der Seitenbandtechnik. Als Standard hierfür wurde 85%ige H_3PO_4-Lösung (extern) verwendet.

Die beschriebenen Massenspektren geben eine Auswahl der aufgezeichneten Peaks wieder. Angegeben sind die für den Zerfall wesentlichen Bruchstücke. Metastabile peaks belegen die Hauptzerfallsschritte. Bruchstücke, die bei silylsubstituierten Verbindungen immer auftreten (MeH_2Si^+, Me_2HSi^+, Me_3Si^+, $Me_2SiNCH_2^+$ usw.) werden mit Ausnahme des Basispeaks selten angeführt. Bei

chlor- bzw. bromhaltigen Verbindungen werden die Massenpeaks mit dem häufigeren Isotop (also ^{35}Cl bzw. ^{79}Br) angeführt. Das Isotopenmuster ergibt sich aus der Anzahl der in den jeweiligen Bruchstücken enthaltenen Halogenatome.

1.3. Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Der Gehalt an Bromid wurde durch Titration nach Volhard ermittelt. Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch ermittelt. Bei Substanzen, die wegen zu geringer Ansatzgröße nicht analysenrein erhalten werden konnten, wurde die Konstitution zusätzlich durch ^1H-NMR- und IR-Spektroskopie gesichert.

2. Ausgangssubstanzen

2.1. Als Handelspräparate standen zur Verfügung:

Me_3SiCl, Me_2SiCl_2, CBr_4, N_2O, Aceton, Azobenzol, Benzophenon, Benzonitril, n-Butyllithium in Hexan, t-Butyllithium in Pentan, Brombenzol, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Mesitylen, Nitrosobenzol, Pyridin, Stilben, Tolan, p-Toluolsulfochlorid, Triphenylphosphin.

2.2. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

Trimethylsilyltribrommethan[69], Bis(trimethylsilyl)dibrommethan[69], Brommethyl-dimethylchlorsilan[68], Phosphorsäurediphenylesterchlorid[143], Benzolphosphonsäurephenylesterchlorid[144], Triphenylphosphinoxid[145], Diphenylphosphinsäure[146], Phosphorsäurediphenylester[147], Benzolphosphonsäurephenylester[148], p-Toluolsulfonsäure[149], p-Toluolsulfinsäure[150], Mesitylensulfinsäure[151],

Mesitylensulfonsäure[152], Dimethylphenylchlorsilan[153], N-Trimethylsilylbenzophenonimin[154], Trimethylsilylazid[155], Lithiummethyl in Ether[156], Trimethylmethoxysilan[157], Trimethylsilyl-dimethylamin[158], Natrium-tert.Butanolat[80], Bis(trimethylsilyl)acetylen[164].

Phosphorylchlorid stellte mir dankenswerterweise der Arbeitskreis von Prof.Dr.A.Schmidpeter zur Verfügung, für p-Tolyl- und Phenylazid[166] danke ich Herrn Dr.J.Harnisch. Meine Kollegen Dr.H.W. Haering, Dr.G.Hübler, Dipl.-Chem. H.Bayer und Dr.G.Ziegleder ersparten mir durch die freundliche Überlassung von Bis(trimethylsilyl)diimin[12], Lithium-hexamethyldisilazan[165], Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen[161] und 5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-tetrazolin[135] deren zeitraubende Darstellung.

2.3. Zur Darstellung der Silylester R'OSiMe$_2$CR$_2$Br (R=H; SiMe$_3$; R'=(PhO)$_2$PO; PhOPhPO; Ph$_2$PO; p-TolSO; p-TolSO$_2$; MesSO; MesSO$_2$; Me; Ph)

2.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Silbersalze R'OAg

Man legt x mmol Säurechlorid* in 0,5 x ml H_2O vor, refluxiert bis zur vollständigen Hydrolyse und entfernt anschließend entstandenes HCl durch Anlegen von Vakuum. Nun suspendiert man die Säure in soviel H_2O, daß beim Zugeben einer äquivalenten Menge NaOH eine etwa 3 molare Lösung entsteht. Man filtriert gegebenenfalls von Ungelöstem ab und fällt das Silbersalz durch Zugeben einer äquimolaren Menge von $AgNO_3$-Lösung. Die gebildeten weißen Salze werden von direkter Lichteinstrahlung geschützt, abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und einige Tage am HV getrocknet.

Zusammenfassung der gemäß 2.3.1. dargestellten Silbersalze:

Salz	Mol.-Gew.	% C ber./gef.	% H ber./gef.	%Ausb.
$(PhO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}OAg$	357,06	40,37 / 39,23	2,82 / 2,96	65**
$Ph(PhO)\overset{O}{\overset{\|}{P}}OAg$	341,06	42,26 / 41,87	2,95 / 2,99	56**
$Ph_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}OAg$	325,06	44,34 / 42,68	3,10 / 3,37	98
p-Tol$\overset{O}{\overset{\|}{S}}$OAg	263,06	31,96 / 32,64	2,68 / 2,90	70**
p-Tol$\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{S}}}$OAg	279,06	30,13 / 29,69	2,53 / 2,56	80**
Mes$\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{S}}}$OAg	307,12	35,20 / 34,58	3,61 / 3,77	47**

* Die Stufe der Säurechlorid-Hydrolyse entfällt bei der Darstellung

von Ph_2PO_2Ag, p-$TolSO_2Ag$ und $MesSO_3Ag$ (vgl.[146)150)], und[152)]).

** Es wurde nicht versucht, die Ausbeute durch Einengen der Lösung zu erhöhen.

2.3.2. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylphenylsilan $PhSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$

Zu 32,46 g (102,1 mmol) $(Me_3Si)_2CBr_2$, gelöst in 200 ml THF und 100 ml Et_2O werden bei -115°C zunächst 61,9 ml (102,1 mmol) n-BuLi in Hexan zugetropft, wobei eine klare, orangegelbe Lösung entsteht; und gleich anschließend 16 ml (112,3 mmol, 10% Überschuß) $PhSiMe_2Cl$. Man läßt nun auftauen, wobei sich ab -95°C die Lösung zu entfärben beginnt und gleichzeitig feinkristallines LiCl ausfällt. Ein nach dem Auftauen gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (Chem.shift in Hz gg. i-TMS, Me_3Si-Bereich, Ether/THF):

Chem. shift	Zuordnung	Ausbeute (%)
5,3(3); 33,2(1)	$PhSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	95
11,2	$n\text{-}BuCBr(SiMe_3)_2$	5
37,2	$PhSiMe_2Cl$	-

Nach Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten n-Butylbromids wurde bis 60°C/HV das Nebenprodukt abdestilliert. Anschließend destilliert man bei 125°C/HV das fast reine Produkt in ein Fiffi-Kölbchen, wo es alsbald kristallisierte.

Ausbeute: 36,15 g (96,9 mmol; 95 % d.Th.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylphenylsilan:

$Me_2Si(Ph)-C(Br)(SiMe_3)_2$ farblose Kristalle

Kp. 120°C/HV

Fp. 54°C

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	48,23	7,82	372,67 (^{79}Br)
gef.	48,95	7,94	372 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem. Versch. gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	6,3 Hz; 34,5 Hz; 447 Hz (M)	18 : 6 : 5
Benzol	7,5 Hz; 32,0 Hz;	3 : 1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion	Br-Muster
372	2,7	$(M)^+$	1 Br
357	7,6	$(M - Me)^+$	1 Br
284	5,5	$(M - Me_4Si)^+$	1 Br
222	18,5	$(Me_2Si{=}CBrSiMe_3)^+$	1 Br
220	35,1	$(M - Me_3SiBr)^+$	
205	23,7	$(MePhSi{=}CSiMe_3)^+$	
135	100	$(Me_2SiPh)^+$	
107	4,3	$(H_2SiPh)^+$	
85	36,5	$(C_4H_9Si)^+$	
73	76,1	$(Me_3Si)^+$	

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
254,9	254,79	$284^+ - 15 \longrightarrow 269^+$	Me
216,5	216,48	$357^+ - 79 \longrightarrow 278^+$	Br
191,0	191,0	$220^+ - 15 \longrightarrow 205^+$	Me
169,5	169,53	$222^+ - 28 \longrightarrow 194^+$	C_2H_4
130,0	130,11	$372^+ - 152 \longrightarrow 220^+$	Me_3SiBr
117,5	117,72	$357^+ - 152 \longrightarrow 205^+$	Me_3SiBr
84,9	84,81	$135^+ - 28 \longrightarrow 107^+$	C_2H_4

2.3.3. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylbromsilan $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$

Zu 36,15 g (96,9 mmol) $PhSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ werden unter Lichtschutz 7 ml Br_2 (136,3 mmol = 40% Überschuß) gegeben, wobei beträchtlich Wärme abgegeben wird. Nach sechsstündigem Refluxieren bei 130°C ist die Reaktion beendet.
Zur Aufarbeitung werden bis 75°C/1 Torr überschüssiges Brom und

entstandenes Brombenzol abkondensiert und anschließend das Produkt bei 115°C/HV in ein gekühltes Rohr einsublimiert. Die Umkristallisation erfolgt aus 40 ml Ether/Pentan 1 : 1. Ausbeute: 34,66 g (92 mmol; 95 % d.Th.) $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylbromsilan:

$Me_2Si(Br)-C(Br)(SiMe_3)_2$ farblose Kristalle (nadelförmig);
Fp. 152°C
Sbp. 105°C/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	28,72	6,43	374,56 (^{79}Br)
gef.	28,56	6,15	374 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS		Flächenverh.
Ether	19,9 Hz;	45,9 Hz	3 : 1
Benzol	17,2 Hz;	40,2 Hz	3 : 1

(Achtung: Es erfolgt leicht Hydrolyse unter Bildung von $HOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$; vgl. 2.3.4.)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion	Br-Muster
374	3,2	$(M)^+$	2 Br
359	16,0	$(M - Me)^+$	2 Br
295	1	$(M - Br)^+$	1 Br
288	3,5	$(M - Me_4Si)^+$	2 Br
265	3,0	$(M - 2Me - Br)^+$	1 Br
222	29,0	$(Me_2Si{=}CBrSiMe_3)^+$	1 Br
207	11,0	$(M - Me_3SiBr - Me)^+$	1 Br
194	3,0	$(H_2Si{=}CBrSiMe_3)^+$	1 Br
137	10,0	$(Me_2SiBr)^+$	1 Br
85	70,0	$(C_4H_9Si)^+$	
73	100	$(Me_3Si)^+$	

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralt.
169,5	169,53	$222^+ - 28 \rightarrow 194^+$	C_2H_4
155,0	154,78	$207^+ - 28 \rightarrow 179^+$	C_2H_4
132,0	131,77	$374^+ - 152 \rightarrow 222^+$	Me_3SiBr
120,0	119,46	$359^+ - 152 \rightarrow 207^+$	Me_3SiBr

2.3.4. Darstellung von Brommethyl-dimethylsilylestern $R'OSiMe_2CR_2Br$ (R'=MesSO, Ph_2PO für R=H und R'=p-TolSO, p-$TolSO_2$, $MesSO_2$, $(PhO)_2PO$, $Ph(PhO)PO$, Ph_2PO für R=$SiMe_3$)

Je 1 Moläquivalent $ClSiMe_2CH_2Br$ bzw. $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ und R'OAg werden in THF zusammengegeben und unter Lichtausschluß etwa 4 Stunden bei RT gerührt*. Anschließend wird entstandenes AgBr abgefrittet und das LM durch Anlegen von Hochvakuum abkondensiert. Man nimmt in Pentan auf**, frittet von evtl. Ungelöstem erneut ab und kristallisiert - gegebenenfalls nach Einengen der Lösung - durch Abkühlen auf -78°C aus***.

Tabellarische Übersicht:

Nr.	Verbindung	Ausbeute (%)	% C ber/gef	% H ber/gef	Fp
I	p-$TolSO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	88 a)	42.55/42.96	6.92/7.00	43°
II	p-$TolSO_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	75 a)	41.09/41.19	6.68/6.61	89°
III	$MesSO_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	80 a)	43.61/42.48	7.12/7.00	111°
IV	$(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	80 a)	46.22/46.84	6.28/6.27	29°
V	$Ph(PhO)PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	95 b)	47.42/47.34	6.47/7.02 c)	<0°
VI	$Ph_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	85 a)	49.10/49.22	6.67/6.93	63°
VII	$Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Br$	80 a)	48,79/48.94	4.91/4.95	30°
VIII	$MesSO_2SiMe_2CH_2Br$	75 d)	42.98/45.62	5.71/5.88 c)	<0°

Anmerkungen:

zu a): Rohausbeute immer $\geq$ 95%; angegeben ist die umkristallisierte Reinausbeute.

zu b): Rohausbeute; ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

zu c): Wegen nicht durchführbarer Umkristallisation Analyse des Rohprodukts.

zu d): Wurde aus Mesitylsulfinsäure und $Et_2NSiMe_2CH_2Br$ im Molverhältnis 2 : 1 dargestellt.

*: Lediglich beim Umsatz von $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit $p\text{-}TolSO_3Ag$ ist 1.5 stündiges Refluxen in Bu_2O (Kp.:156°C) nötig.

**: $p\text{-}TolSO_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ ist in Pentan relativ schwer löslich, es muß deshalb Ether verwendet werden.

***: $Ph(PhO)PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ war nicht zur Kristallisation zu bringen.

^{1}H-NMR-Spektren:

Verbindg.	Lsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
I	Ether	9,7; 11,4; 28,4; 33,6; 142; 447(M)	9:9:3:3:3:4
	Benzol	10,2; 12,2; 33,2; 35,0; 116;	3:3:1:1:1
II	Ether	10,5; 35,4; 145 ; 454(M)	18:6:3:4
	Benzol	9,8; 39,8; 118	6:2:1
III	Ether	11,7; 37,3; 136 ; 160 ; 404	18:6:3:6:2
	Benzol	10,6; 42,1; 115 ; 165 ; 402	18:6:3:6:2
IV	Ether	14,9; 32,1; 435(M)	9:3:5
	Benzol	14,9; 35,6;	3:1
V	Ether	12,5; 13,1; 28,5; 33,1; 455(M)	9:9:3:3:10
	Benzol	13,4; 13,9; 34,7; 40,0	3:3:1:1
VI	Ether	12,1; 28,2; 462(M)	9:3:5
	Benzol	12,1; 36,3 480(M)	9:3:5
VII	Ether	21,4;158 ; 455(M)	3:1:5
	Benzol	17,3;145 ; 465(M)	3:1
VIII	CCl_4	26,8;135 ; 153 ; 405	6:3:8:2

Bei der Hydrolyse der Ester I-VI entsteht neben der entsprechenden Säure quantitativ Bis(trimethylsilyl)bromomethyldimethylsilanol (vgl. 2.3.2.):

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilanol:

$Me_2Si(OH)-C(Br)(SiMe_3)$

Farblose Kristalle Fp.: 71°C
Sbp. 25°C/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew. (^{79}Br)	
ber.	34,48	8,04	312,57	
gef.	33,34	7,96	312	(MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	14,3 Hz; 17,9 Hz	3 : 1
Benzol	14,3 Hz; 16,6 Hz; 95 Hz	18 : 6 : 1

IR-Spektrum: 3441 cm^{-1} (νO-H)

Bei der Hydrolyse der Ester VII und VIII entsteht neben der entsprechenden Säure Di-(brommethyl)-tetramethyldisiloxan[68] $(BrCH_2SiMe_2)_2O$

^{1}H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chem.shift in Hz gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	14,6; 148,5	3 : 1
Benzol	7,5; 132,0	3 : 1

2.3.5. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilyl-phenylether $PhOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$

0,8 g (34,9 mval) Natrium und 3,29 g (34,9 mmol) Phenol werden in 100 ml Toluol 12 Stunden rückflußgekocht, bis alles Natrium umgesetzt ist. Dazu gibt man 12,86 g (34,12 mmol) $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ und refluxiert weitere 100 Stunden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt quantitativen Umsatz an. Man frittet von gebildetem NaBr ab und destilliert nach Abziehen des Toluols in ein Fiffi-Kölbchen. Ab 90°C/HV destilliert ein farbloses Öl über, das unter CO_2-Kühlung kristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird aus 15 ml Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 11,6 g (29,8 mmol; 87 % d.Th.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilyl-phenylether:

$Me_2Si(PhO)-C(Br)(SiMe_3)_2$ farbloses Öl

Fp. 9°C

Kp. 90°C/HV

Analysen:		% C	% H	Mol.-Gew.
	ber.	46,25	7,50	388,67 (^{79}Br)
	gef.	46,85	7,54	388 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	18,7 Hz; 25,7 Hz; 420 Hz (M)	18 : 6 : 5
Benzol	18,4 Hz; 23,0 Hz	3 : 1

Anmerkung: Ein mit Me_2NLi durchgeführter Versuch führte zu mehreren Produkten, die nicht weiter untersucht wurden.

2.3.6. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilyl-methylether $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$

Zu 8,12 g (21,6 mmol) $BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$, vorgelegt in 25 ml Pentan, gibt man nacheinander 3 ml (21,7 mmol) NEt_3, 2 ml (49,6 mmol) absolutes Methanol und refluxiert anschließend 10 Stunden. Ein daraufhin gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt quantitativen Umsatz an. Man filtriert von gebildetem $H^+NEt_3Br^-$ ab und destilliert nach Abziehen des Lösungsmittels bei 50°C/HV in ein Fiffi-Kölbchen. Rohausbeute: 7,0 g (21,37 mmol = 99 % d.Th.) Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus 10 ml Pentan bei -78°C um. Ausbeute: 4,85 g (14,8 mmol = 69 % d.Th.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilyl-methylether:

$Me_2Si(MeO)-C(Br)(SiMe_3)_2$

farblose Kristalle
Fp. 156°C
Sbp. 50°C/HV

Analysen:		% C	% H	Mol.-Gew.
	ber.	36,67	8,31	326,60 (^{79}Br)
	gef.	37,14	8,33	326 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lösungsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	13,8 Hz; 19,0 Hz	3 : 1
Benzol	16,2 Hz; 17,3 Hz; 209 Hz	6 : 2 : 1

Anmerkung: Bei Verwendung von Phenol anstelle von Methanol tritt keine Reaktion ein (vgl.2.3.5.)

3. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von Mesitylensulfinsäure-brommethyl-dimethylsilylester $MesSO_2SiMe_2CH_2Br$ mit Methyllithium

Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 3,03 g (9,04 mmol) $MesSO_2SiMe_2CH_2Br$ in 45 ml Ether/Pentan 2:1 werden langsam 11,0 ml (9,15 mmol) einer etherischen Methyllithiumlösung getropft. Dabei bildet sich sofort ein feiner, weißer Niederschlag. Bei -78°C wird das Lösungsmittel im HV abkondensiert und eine GC-Trennung des Kondensats durchgeführt. Es war kein Methylbromid (Kp.: 3,6°C) nachzuweisen. Der schwerflüchtige Rückstand wird in Ether aufgenommen. Es bilden sich eine Etherlösung und ein Rückstand. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum der Ether-Lösung zeigt im MeSi-Bereich nur einen breiten Peak bei 4,7 Hz. Bei Wasserzugabe verschwand der Peak sofort und es erschien ein neuer Peak bei 14,4, gleichzeitig bildete sich ein gallertartiger Niederschlag, der als LiOH identifiziert wurde. Ein ^{1}H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe bewies, daß sich bei der Hydrolyse $(Me_2(BrCH_2)Si)_2O$ gebildet hat (vgl.2.3.4.). Offenbar hat sich mithin $LiOSiMe_2CH_2Br$ gebildet (vgl.Versuch 2). Der in Ether nur mäßig lösliche Rückstand wurde in THF gelöst und ein ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. Es zeigte 4 Signale bei 136 Hz, 177 Hz und 415 Hz im Verhältnis 3 : 6 : 3 : 2, die der Verbindung Mesityl-methylsulfoxid MesSOMe zugeordnet werden können (vgl.Versuch 2).

Versuch 2: Umsetzung von p-Toluolsulfinsäure-bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilylester $TolSO_2SiMe_2$-$CBr(SiMe_3)_2$ mit Methyllithium

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 1,24 g (2,74 mmol) p-$TolSO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 20 ml Ether werden 3,4 ml (2,82 mmol; 3 % Überschuß) etherische Methyllithiumlösung getropft, wobei eine Gelbfärbung auftritt. Man legt HV an und kondensiert bis -40°C das Lösungsmittel ab. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum des Kondensats beweist, daß kein Methylbromid entstanden ist. (Peak bei 157 Hz) Anschließend gibt man zum nichtflüchtigen Rückstand 5 ml Ether, wobei sich wieder eine klare, gelbeLösung bildet. Dazu tropft man nun in der Kälte 0,5 ml (4 mmol) Me_3SiCl; dabei verblaßt die Farbe unter gleichzeitiger Abscheidung eines farblosen Niederschlags (LiCl). Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt neben überschüssigem Me_3SiCl drei neue Signale im Verhältnis 2 : 1 : 2/3.
Zur Aufarbeitung wird vom LiCl abgefrittet, überschüssiges Me_3SiCl mit dem Lösungsmittel abgezogen und in Pentan aufgenommen. Man erhält eine Lösung und einen Rückstand.
Aufarbeitung der Pentanlösung: Die Pentanlösung wurde einer Fiffi-Destillation unterworfen. Ab 85°/HV destilliert eine farblose Flüssigkeit über, die als $Me_3SiOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ identifiziert wurde. Ausbeute: 0,95 g (2,46 mmol; 90 % d.Th.)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-pentamethyldisiloxan:

$Me_3SiO\ Me_2SiC(SiMe_3)_2\ Br$ farblose Flüssigkeit
Kp. 85°C/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	37,37	8,63	384,76 (^{79}Br)
gef.	38,78	8,69	384 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

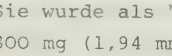
Lösungsm.	Chem. Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	7,3 Hz; 13,8 Hz; 18,4 Hz	3 : 6 : 2
Benzol	6,4 Hz; 15,7 Hz; 19,8 Hz	3 : 6 : 2

Anmerkung: Beim Abfangen des Lithiumsilanolates mit Me_3GeCl

bildet sich quantitativ analoges $Me_3GeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ ^{1}H-NMR-Spektrum: (Ether) 13,4 Hz; 16,3 Hz; 23,1 Hz (6 : 2 : 3)

Aufarbeitung der in Pentan unlöslichen Verbindung: Sie wurde einer Fiffi-Destillation unterzogen. Es destillierte bei 100°C/HV eine farblose, in der Kälte kristallisierende Flüssigkeit über. Sie wurde als Methyl-p-tolylsulfoxid identifiziert. Ausbeute: 300 mg (1,94 mmol; 71 %)

Charakterisierung von Methyl-p-tolylsulfoxid:



Farblose Kristalle
Fp. 51°C (Lit.: 50-54°C[163])
Kp. 100°C/HV (Lit.: 168°C/38 T.)

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	62,30	6,53	154,23
gef.	63,53	6,68	154 (MS)

^{1}H-NMR-Spektrum: Chemische Versch. gegen iTMS Flächenverh.
(Ether) 143 Hz; 169 Hz; 450(M) 3:3:4

Versuch 3: Umsetzung von p-Toluolsulfonsäure-bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilylester $p\text{-TolSO}_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Methyllithium

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 0,92 g (1,96 mmol) $p\text{-TolSO}_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 25 ml THF/Ether 2 : 1 werden 2,4 ml (1,99 mmol; 1,5 % Überschuß) Methyllithiumlösung getropft. In die kalte Lösung werden 2 ml (15,9 mmol) Me_3SiCl eingebracht. Bei -100°C beginnt die Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlags. Nach dem Auftauen auf RT mißt man folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum (THF/Ether, Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg. i-TMS):

Chem.shift	8,9;	10,0;	13,7;	18,8;	27,1;	36,8;	44,0
Flächenverh.	1,8;	8,3;	5,8;	3,2;	0,5;	4.0;	1,2

Eine Fiffi-Destillation bei 70°C/HV liefert ein halbflüssiges, halb kristallines Substanzgemisch, das nahezu identische Produkt-

zusammensetzung wie zuvor aufwies. Weitere Trennoperationen wurden nicht durchgeführt.
Im Massenspektrum (70 eV) konnten folgende Produkte nachgewiesen werden:

m/e	Ion	mögliche Verbindung	Cl,Br-Muster	Vers./Lit.
251	$(M-Me)^+$	$ClSiMe_2C(SiMe_3)_2Me$	1 Cl	-
295	$(M-Me)^+$	$(Me_3Si)_3CBr$	1 Br	l.c. 69
305	$(M-Me)^+$	$Me_3SiOSiMe_2C(SiMe_3)_2Me$	-	-
315	$(M-Me)^+$	$ClSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	1 Cl, 1 Br	56
384	$(M)^+$	$Me_3SiOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	1 Br	2

Da hier der gewünschte Halogen-Metallaustausch nicht quantitativ und zudem offenbar von sofortiger Wurtz-Reaktion gefolgt war, wurde diese Reaktion nicht weiter untersucht.

Versuch 4: Umsetzung von p-Toluolsulfinsäure-bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilylester $p\text{-TolSO}_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit t-Butyllithium

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 2,13 g (4,93 mmol) $p\text{-TolSO}_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 20 ml Ether werden 3,7 ml (4,93 mmol) tert-Butyllithiumlösung getropft. Beim Auftauen schlägt die anfangs gelbe Farbe der Lösung nach braun um. Das Lösungsmittel wird abgezogen und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Es läßt sich t-BuBr eindeutig nachweisen (Peak bei 106 Hz in Ether). Der nichtflüchtige Rückstand wird in Pentan aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst blieb. Eine ^{1}H-NMR-Integration der MeSi-Signale der Lösung gegen einen Standard ergab, daß noch etwa 40 % silylhaltiger Substanz im Pentan-Unlöslichen befindlich sein mußte. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Löslichen zeigte eine Vielzahl von Signalen, die nicht zuzuordnen waren. Trennoperationen verliefen erfolglos. Der in Ether suspendierte Rückstand zeigte beim Versetzen mit H_2O bzw.

Me_3SiCl die bekannten Signale von $HOSiMe_2C(SiMe_3)_2Br$ bzw. $Me_3SiOSiMe_2C(SiMe_3)_2Br$ (vgl.Versuch 2). Ein Nachweis des wohl gebildeten t-Butyl-p-tolylsulfoxids $TolSO^tBu$ wurde nicht durchgeführt.

Anmerkung: Ein in der selben Weise durchgeführter Versuch mit n-Butyllithium ergab eine etwa 60 prozentige Ausbeute an $LiOSiMe_2C(SiMe_3)_2Br$, welches wiederum durch Zugabe von Me_3SiCl nachgewiesen wurde. Ein Nachweis des gleichzeitig wohl gebildeten n-Butyl-p-tolylsulfoxids p-TolSOBu wurde nicht durchgeführt.

Versuch 5: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilyl-methylether $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit n-Butyllithium

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 1,17 g (3,58 mmol) $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Ether werden 2,16 ml (3,58 mmol) n-Butyllithiumlösung getropft, wobei eine Gelbfärbung auftritt. Nach dem Auftauen wird ein ^1H-NMR-Spektrum gemessen (Ether, Chem. shift in Hz gg. i-TMS, Me_3Si-Bereich):

Chem.shift	Flächenverh.	Zuordnung	% Ausb.
-0,5; 10,7	9,1; 3.0;	$MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$	95
6,9; 10,0	0,5; 0,15	$MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$	5*

*Offenbar beim Abfüllen der Probe entstanden

Zur Aufarbeitung zieht man erst das Lösungsmittel und n-Butylbromid ab, dann entfernt man bei 40°/HV das Hydrolyseprodukt und destilliert bei 120°C/HV das Lithiumsalz in ein Fiffi-Kölbchen und kristallisiert es aus wenig Pentan um. Ausbeute: 730 mg (2,86 mmol; 80 % d.Th.)

Anmerkungen:

1) Bei längerem Stehen der Reaktionslösung bildet sich durch Wurtz-Reaktion $MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2n\text{-}Bu$

2) Bei längerem Refluxieren der Lithiumverbindung mit Me_3SiCl in THF bildet sich $MeOSiMe_3C(SiMe_3)_3$ (vgl.Versuch 57)

Charakterisierung von Methoxy-dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl) methyllithium:

$Me_2Si(MeO)-C(Li)(SiMe_3)_2$ farblose Kristalle

Sbp. 100°C/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	47,19	10,69	254,53
gef.	47,68	10,88	254 (MS)

^{1}H-NMR-Spektrum: Chem.Verschiebung gegen iTMS Flächenverh.

(Ether) -0,5 Hz; 10,7 Hz; 3 : 1

Thermolyse: Da die Substanz bereits bei 100°C/HV unzersetzt sublimierte, wurde keine Thermolyse im Massenspektrometer durchgeführt (zu hoher Dampfdruck)
Die Hydrolyse des Salzes liefert neben LiOH Bis(trimethylsilyl)-methyl-dimethylsilyl-methylether.

Charakterisierung:

$Me_2Si(MeO)-C(H)(SiMe_3)_2$ farblose Flüssigkeit

Kp. 40°/öV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	48,31	11,35	248,60
gef.	47,96	11,19	248 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-32,3 Hz; 6,9 Hz; 10,0 Hz	1 : 18 : 6
Benzol	-33,0 Hz; 10,3 Hz; 9,3 Hz; 192 Hz	1 : 18 : 6 : 3

Charakterisierung von Dimethyl-1.1-bis(trimethylsilyl)-pentylsilyl-methylether:

$Me_2Si(MeO)-C(nBu)(SiMe_3)_2$ farbloses Öl

Kp. 70°/HV

Analysen: Wegen der schlechten Trennbarkeit von den beiden anderen Substanzen konnte keine CH-Analyse durchgeführt werden.

Mol.-Gew. ber/gef.: 304,71/304 (MS)

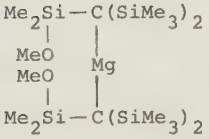
^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	7,5 Hz; 11,5 Hz; 40-110 Hz (M)	6 : 2 : 3
Benzol	13,0 Hz; 11,5 Hz; 40-110 Hz (M); 192 Hz	6 : 2 : 3 : 1

Versuch 6: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilyl-methylether $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Magnesium in Ether als Lösungsmittel

Eine Lösung von 1.45 g (4.43 mmol) $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 5 ml Ether wird zu 115 mg (4,73 mVal) Magnesiumspänen in 2 ml Ether getropft, wobei eine leichte Erwärmung eintritt. Gegen Ende des Zutropfens fiel ein kristalliner, farbloser Niederschlag aus, in dem sich nach dem Abfritten und Waschen Brom und Magnesium qualitativ nachweisen ließen. Eine genaue Bestimmung ergab 51,25 Gew. % Br (theor. 51,85 Gew. % Br für $MgBr_2 \cdot 2\,Et_2O$). Ein ^{1}H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigte im 50 Hz-Bereich 4 breite Signale im Verhältnis 3:3:1:1, die bei H_2O-Zugabe verschwanden; Zugleich erschienen die Signale von $MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (vgl.Versuch 5).
Zur weiteren Aufarbeitung des Filtrats wurde das LM abgezogen, wobei ein farbloses, feinkristallines Pulver anfiel.
Ausbeute: 1,08 g (2.07 mmol;94 %) $[MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2]_2Mg$

Charakterisierung von Bis(methoxydimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-methyl)magnesium:



farblose Kristalle

Fp.: ~180°C

^{1}H-NMR-Spektrum:	Chem.Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
(Ether)	8,7 Hz; 9,4 Hz; 19,0 Hz; 21,5 Hz	3 : 3 : 1 : 1

Eine CH-Analyse wurde nicht durchgeführt
Mol.-Gew. ber./gef.: 519,50/518 (MS)

Thermolyse der Verbindung bei 300°:
500 mg (0,97 mmol) $(MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2)_2Mg$ wurden im 10 Stunden auf 300°C erhitzt, wobei die Substanz schmilzt und allmählich eine dunklere Farbe annimmt. Ein ^{1}N-NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen, die keiner definierten Verbindung zugeordnet werden konnten.
Thermolyseversuch im Massenspektrometer: Ab 120° sublimierte die Substanz in die Ionisationskammer (m/e: 518, entsprechender Druck $5 \cdot 10^{-6}$ Torr; bis 180° treten nur Polymere mit Mol.-Gew. >700 auf, der Druck steigt auf $> 5 \cdot 10^{-5}$ Torr, deshalb wird Versuch abgebrochen.

Versuch 7: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)bromomethyl-dimethylsilyl-methylether $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Magnesium in Tetrahydrofuran

Eine Lösung von 1,73 g (5,28 mmol) $MeOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 5 ml THF tropft man innerhalb einer Stunde zu 140 mg (5,76 mVal; 9 % Überschuß) Magnesium , wobei eine leichte Erwärmung eintritt. Man rührt noch einige Stunden und dekantiert anschließend die leicht gelbliche, klare Lösung von unumgesetztem Magnesium. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt vollständigen Umsatz zu $MeOSiMe_2C(MgBr)(SiMe_3)_2$

an. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abgezogen und letzte THF-Spuren durch Anlegen von HV entfernt, wobei die Substanz als farbloses, feinkristallines Pulver anfällt.
Ausbeute: 1,80 g (5,12 mmol, 97 % d.TH)

Charakterisierung von Methoxy-dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methylmagnesiumbromid:

$Me_2Si(MeO)-C(SiMe_3)_2(MgBr)$ farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle

Fp.: 138°C

Analysen:

	% C	% H
ber.	34,14	7,74
gef.	33,12	7,50

^{1}H-NMR-Spektrum: Chem.Verschiebung gegen i-TMS Flächenverh.

(THF) 7,1 Hz; 15,7 Hz; 201 Hz 6 : 3 : 2

Zur Thermolyse werden 850 mg (2,42 mmol) $MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2MgBr$ in ein Bombenrohr gefüllt und 4 h auf 250°C erhitzt, wobei die Substanz zusammensintert. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt neben unzersetzter Ausgangsverbindung u.a. die Bildung von $MeOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ an . Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

Versuch 8: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilyl-phenylether $PhOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit n-Butyllithium

Zu einer auf -78°C gebildeten Lösung von 1.78 g (4,57 mmol) $PhOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 20 ml Ether werden unter Rühren 2.8 ml (4,62 mmol; kleiner Überschuß) n-BuLi in Hexan getropft, wobei eine Gelbfärbung eintritt. Ein nach dem Auftauen gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum besitzt folgende Signale (Ether, Chem.shift in Hz gg.i-TMS, Me_3Si-Bereich):

Chem.shift	Flächenverh.	Zuordnung	% Ausbeute
5,8; 14,5	8,1; 2,7	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$	91
11,3; 18,2	0,3; 0,1	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$	3
13,0; 19,0	0,5; 0,16	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2n\text{-}Bu$	6

Zur Aufarbeitung werden zunächst das Lösungsmittel und entstandenes Butylbromid abkondensiert, dann bis 110°/HV die Nebenprodukte abdestilliert. Die zurückbleibende Substanz ist aus Ether-Pentan nicht zur Kristallisation zu bringen, deshalb wird in Pe gelöst und vom gebildeten LiBr abgefrittet. Man erhält die Substanz in Form von weißen, höchst hydrolyseempfindlichen Kristallen.
Ausbeute: 1,23 g (3,88 mmol, 85 % d.Th) $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$

Charakterisierung von Dimethyl-phenoxysilyl-bis(trimethylsilyl) methyllithium:

$Me_2Si(PhO)-C(Li)(SiMe_3)_2$ farblose Kristalle (hydrolyseempfindlich)

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	56,90	9,23	316,61
gef.	51,27	8,41	316 (MS)

Trotz der unbefriedigenden Analysenwerte kann das Salz durch z.B. das Hydrolyseprodukt eindeutig gesichert werden.

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung gegen i-TMS	Flächenverh.
Ether	5,8 Hz; 14,5 Hz; 420 Hz (M)	18 : 6 : 5
Benzol	22,4 Hz; 26,2 Hz	3 : 1

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethylsilylphenylether: gebildet durch Hydrolyse von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$

$Me_2Si(PhO)-C(H)(SiMe_3)_2$ farblose Flüssigkeit
Kp. 90°/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	57,99	9,73	310,67
gef.	56,48	9,36	310 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	-21,0 Hz; 11,2 Hz; 18,2 Hz 420 Hz (M)	1 : 18 : 6 : 5
Benzol	-24,0 Hz; 11,7 Hz; 15,8 Hz	1 : 18 : 6

Charakterisierung von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2$-n-C_4H_9 s.Versuch 16

Thermolyse: Eine im Einlaß des Massenspektrometers erhitzte Probe sublimierte ab ca. 80°C und zersetzte sich ab ca. 140°C u.a. in ein Produkt der Masse m/e = 457, bis zum Erreichen des Grenzdrucks von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr (ca. 180°C) traten keine Produkte auf, die auf ein Silaethen hinwiesen.

Versuch 9: Umsetzung von Dimethyl-phenoxysilyl-bis(trimethylsilyl)-methyllithium $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit Natrium-tert.-Butylat

2,82 g (7,25 mmol) $PhOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ werden wie in Versuch 8 beschrieben, mit 4,4 ml (7,26 mmol) n-BuLi umgesetzt. Man vereinigt diese Lösung in der Kälte mit einer Suspension von 0,69 g (7,18 mmol) NaO-t-Bu in 5 ml Ether über ein Gabelstück, wobei sich sofort ein Niederschlag ausbildet. Er wird in der Kälte abgefrittet und 6 mal mit kaltem Pentan gewaschen. Nach dem Abziehen des restlichen Pentans erhält man ein farbloses, feinkristallines Pulver, welches sich an der Luft sofort braun färbt. Eine in THF gut lösliche ^{1}H-NMR-Probe zeigt die peaks von NaOtBu (S bei 61,4 Hz) und die von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ im Molverhältnis 1:0,8.

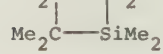
Thermolyse im Massenspektrometer:
Eine in das Einlaßsystem des Massenspektrometers eingebrachte Substanzprobe wird stufenweise erhitzt. Bei 140°C beginnt $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ einzusublimieren. Bei weiterer Temperaturstei-

gerung treten polymere Produkte mit m/e > 420, die nicht zuzuordnen waren, daneben konnte noch $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Na$ (m/e = 331) nachgewiesen werden. Bei 220°C beträgt der Druck $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, was zum Abbruch des Versuchs zwingt.

Versuch 10: Umsetzung von Diphenylphosphinsäure-brommethyl-dimethylsilylester $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Br$ mit n-Butyllithium

Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 1.43 g (3,87 mmol) $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Br$ werden unter Rühren 2,33 ml (3,87 mmol) n-BuLi getropft, wobei eine Gelbfärbung der Lösung eintritt. Beim langsamen Auftauen beginnt sich die Lösung bei -76° unter Ausscheidung eines Niederschlags zu trüben, gleichzeitig verblaßt die gelbe Farbe. Nach dem Auftauen auf RT wird im ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. Es zeigt im Me_3Si-Bereich die quantitative Bildung einer Substanz, die sich mit unabhängig synthetisiertem Tetramethyldisilacyclobutan [85] identisch erwies. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abgezogen, dann bei 60°/95 Torr hauptsächlich Butylbromid zusammen mit etwas Produkt abdestilliert. Auch die nächste Fraktion (80°C:94 Torr) enthielt noch eine beträchtliche Menge an Butylbromid (ca. 30 %). Eine gaschromatografische Trennung wurde nicht durchgeführt.

Charakterisierung von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan[85]:



farblose Flüssigkeit

Kp.: 118°C

Analysen: wegen schlechter Trennbarkeit von BuBr keine CH-Analysen.

Mol.-Gew. ber./gef.: 144,35/144 (MS)

^{1}H-NMR-Spektrum:

Lsm.	Chem.Verschiebung in Hz gegen iTMS	Flächenverh.
Ether	1,9; 13,9	1 : 3

Versuch 11: Zersetzung von Diphenylphosphinsäure-dimethyl-lithiummethylsilylester $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 6,5 mmol $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Li$ dargestellt aus 2,4 g (6,5 mmol) $Ph_2PO_2SiMe_2CH_2Br$ und 3,92 ml (6,5 mmol) BuLi werden 5 ml (44,25 mmol = 5,8 facher Überschuß) Dimethylbutadien gegeben. Beim Auftauen trübt und entfärbt sich die Lösung bei -76°C. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum im MeSi-Bereich zeigt die quantitative Bildung des Disilacyclobutans, ohne daß ein Diels-Alder-Abfangprodukt einer eventuellen Si=C-Zwischenstufe nachgewiesen werden kann.

Versuch 12: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethyl-p-toluolsulfinsäure-silylester $TosSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit Lithiumamalgam

Man legt 13,32g(19,29 mval, bezogen auf Li, 10 % Überschuß) $Li_{0,3}Hg$ in 25 ml THF vor und tropft dazu sehr langsam unter Rühren eine Lösung von 3,97 g (8,8 mmol) $TosSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether, wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag ausbildet. Nach eintägigem Rühren wird ein ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. (Chem.shift in Hz gg. i-TMS, Ether/THF, Me_3Si-Bereich):

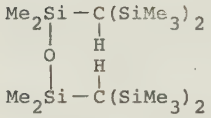
Chem.shift	Flächenverh.	Zuordnung	% Ausbeute
7,9; 13,2	9,6; 3,2	$(Me_2SiCH(SiMe_3)_2O$	52
14,5; 31,3	8,9; 2,9	$(Me_2Si-C(SiMe_3)_2)_2$	48

Zur Aufarbeitung dekantiert man vom Quecksilber und frittet den Niederschlag ab, in dann nach dem Waschen mit Pentan IR-spektroskopisch im Vergleich mit einer authentischen Probe TosLi nachgewiesen werden kann (1020 cm^{-1} sst; ν_{S-O})
Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand einer Fiffi-Destillation unterzogen. Ab 140° destilliert ein farbloses Öl über, das als $[HC(SiMe_3)_2SiMe_2]_2O$ identifiziert wird. Ausbeute: 870 mg (1,93 mmol; 44 %). Im Hals des Fiffis finden sich

farblose Kristalle, die sich als 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disilacyclobutan erwiesen. Eine Ausbeute davon wurde nicht bestimmt.

Charakterisierung s. Versuch 18.
Im Destillationskolben befindet sich noch ein dunkel gefärbter Rückstand, der sich als LiBr erweist.

Charakterisierung sym-Di-bis(trimethylsilyl)methyl-tetramethyl-disiloxan:



farbloses Öl

Kp. 130°/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	47,92	11,17	451,14
gef.	46,85	11,05	450 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung in Hz gg. i.TMS	Flächenverh.
Ether	-28,0; 8,2; 13,4	1 : 18 : 6
Benzol	-26,5; 11,2; 13,2	1 : 18 : 6

Anmerkung: Ein mit p-TolSO$_3$SiMe$_2$CBr(SiMe$_3$)$_2$ analog durchgeführter Versuch ergab gleiche Ausbeuten an Disilacyclobutan und Disiloxan.

Versuch 13: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylbromsilan BrSiMe$_2$CBr(SiMe$_3$)$_2$ mit n-Butyllithium bei -78°C

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2,2 g (5,84 mmol) BrSiMe$_2$CBr(SiMe$_3$)$_2$ in 10 ml Ether werden unter Rühren 3,54 ml n-BuLi (5,84 mmol) zugetropft. Ein nach dem Auftauen gemessenes

^{1}H-NMR-Spektrum weist folgende Signale auf (Me_3Si-Bereich, Chem. shift in Hz gg. i-TMS, Ether):

Chem.shift	Flächenverh.	Zuordnung	% Ausbeute
13,7; 14,6	4,5; 13,5	$BuSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	55 (60)
15,5; 32,9	9,2; 3,1	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$	38 (40)
19,7; 46,0	1,7; 0,6	$BrSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	7*

*offenbar wurde zu wenig BuLi zugegeben; die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Summe der beiden Hauptprodukte.

Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert ein farbloses Öl bei 85°/HV in ein Fiffi-Kölbchen. Ausbeute: 990 mg (48 % d.Th.). Der im Kolben zurückbleibende Vierring wurde nicht isoliert (Charakterisierung vgl. Versuch 18).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-butyl-dimethylsilan:

$Me_2Si-C(SiMe_3)_2$
Bu Br

farbloses Öl
Kp. 85°C/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	44,16	9,41	352,68 (^{79}Br)
gef.	43,98	9,63	352 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung in Hz gg. i-TMS	Flächenverh.
Ether	14,1; 13,0 40-110*(M)	3 : 1
Benzol	13,9; 13,8; 40-110(M)	24 : 9

*Teilweise vom Ethertriplett verdeckt

Anmerkung: Butyl-dimethyl-bis(trimethylsilyl)brommethylsilan entsteht auch bei den Umsetzungen von $p\text{-TolSO}_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Br$ bzw. $MesSO_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Br$ mit BuLi bei -90°C in 55 bzw. 33 % Ausbeute neben Disilacyclobutan.

Versuch 14: Umsetzung von Phosphorsäurediphenyl-bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylsilylester $(PhO)_2PO_2$-$SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit 3 Moläquivalenten n-Butyllithium

Zu einer auf -78° gekühlten Lösung von 845 mg (1.55 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Ether werden unter Rühren 2,82 ml (4,65 mmol) BuLi getropft. Beim Auftauen entfärbt sich die leicht gelbliche Lösung bei Raumtemperatur unter Abscheidung eines Niederschlags ($(PhO)_2PO_2Li$). Im MeSi-Bereich zeigt ein ^{1}H-NMR-Spektrum 2 Signale bei 8,0 und 9.0 Hz im Verhältnis 1:3. Zur Aufarbeitung wird nach dem Abfritten des Niederschlags eine HV-Destillation durchgeführt. Bei 110° destilliert ein farbloses Öl über, das als Butyl-dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-pentylsilan identifiziert wird. Ausbeute 450 mg (1,36 mmol; 88 % d.Th.)

Charakterisierung von Butyl-dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-pentylsilan:

$Me_2Si(Bu)-C(Bu)(SiMe_3)_2$ farbloses Öl

Kp.: 110°C/HV

Analysen:	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	61,73	12,80	330,79
gef.	61,80	12,46	315 (MS, $(M-Me)^+$ von 330)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung in Hz gg. i-TMS			Flächenverh.
Ether	7,9;	8,8;	40-110* (M)	1 : 3 : (3)
Benzol	11,8		40-105 (M)	4 : 3

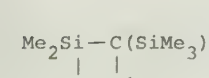
*Teilweise von Ethertriplett verdeckt

Versuch 15: Umsetzung von Diphenylphosphinsäure-bis(trimethylsilyl)lithiummethyl-dimethylsilylester $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit n-Butyllithium bei RT

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 290 mg (0,56 mmol) $Ph_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 5 ml Ether werden unter Rühren 0,34 ml (0,56 mmol) BuLi, verdünnt mit 1 ml Ether, getropft. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und entstandenes Butylbromid durch Anlegen von HV. Man löst dann erneut in 5 ml Ether und tropft dazu erneut bei R.T. 0,34 ml (0,56 mmol) BuLi. Es fällt sogleich ein farbloser ND aus (Ph_2PO_2Li). Ein ^{1}H-NMR-Spektrum des Löslichen zeigt im MeSi-Bereich 2 breite Signale bei -3,1 Hz und 14,4 Hz im Verhältnis etwa 3:1, die dem Lithiumsalz mit der Struktur $BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ entsprechen. Beim Zugeben von 0,09 ml (0,84 mmol; 50 % Überschuß) Butylbromid verschwinden die Signale des Salzes und es erscheinen ausschließlich die von $BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$, welches nicht isoliert wurde. Charakterisierung: s. Versuch 14

Anmerkung: Das durch nucleophilen Angriff des Butylanions auf das sauerstoffgebundene Silicium entstandene $BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ läßt sich bei einem analog Versuch 15 geführten Ansatz mit Trimethylchlorsilan umsetzen, wobei sich unter LiCl-Abspaltung quantitativ n-$BuSiMe_2C(SiMe_3)_3$ bildet.

Charakterisierung von n-Butyl-dimethyl-tris(trimethylsilyl)methylsilan:



farblose Kristalle
Fp.: 98°C
Kp.: 100°C/HV

Analysen:		% C	% H	Mol.-Gew.
	ber.	55,40	12.20	346,87
	gef.	55,31	12,10	331 (MS; $(M-Me)^+$)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chemische Verschiebung in Hz gg. i-TMS			Flächenverh.
Ether	14,8;	15,9;	40-110* (M)	2 : 9
Benzol		17,4	40-110 (M)	11 : 3

*Teilweise vom Ethertriplett verdeckt

Versuch 16: Umsatz von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit Lithiumphenolat und anschließende Reaktion mit Butylbromid

Eine Lösung von 1,28 mmol Lithiumphenolat in 5 ml Ether, dargestellt aus 120 mg (1,28 mmol) Phenol und 0,79 ml (1,29 mmol) BuLi wird über ein Gabelstück bei -78°C mit einer Lösung von 1,27 mmol $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in 10 ml Ether, dargestellt aus 615 mg (1,27 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ und 0,77 ml (1,27 mmol) BuLi bei -78°C, vereinigt und langsam auf R.T. gebracht, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum im MeSi-Bereich besitzt folgende Zusammensetzung (Chem.shift in Hz, i-TMS, Me_3Si-Bereich, Ether):

Chem.Versch.	Flächenverhältnis		Zuordnung
8,0; 8,8	0,9	2,7	$BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$
11,9; 19,3	2,0	0,7	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$
14,0; 20,5	12,1	4,9	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$
15,9; 32,1	1,5	0,5	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$

Zur Aufarbeitung frittet man von $(PhO)_2PO_2Li$ ab, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den öligen Rückstand am HV. Bis 110°C/stehendes HV destillieren das gesamte $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ zusammen mit $BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$ und etwas $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$ über. Die nächste Fraktion (farbloses Öl), Kp. bis 120°/HV enthält 70 % $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$ und 30 % $BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$ (^{1}H-NMR-spektroskopisch ermittelt). Im Kolben zurückbleibendes Disilacyclobutan wurde nicht isoliert.

Charakterisierung von Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)pentyl-silyl-phenylether (vgl. Versuch 8):

$Me_2Si(PhO)-C(Bu)(SiMe_3)_2$ farbloses Öl

Kp.: 115°/HV

Mischanalyse mit 30 % $BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$:

	% C	% H	Mol.-Gew.
ber.	62,1	11,2	366,78
gef.	62,26	11,19	366 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	Flächenverh.
Ether	13,0; 19,0; 40-110* (M), 420 (M)	18 : 6 : 5
Benzol	15,1; 18,1; 40-110 (M)	3 : 1 : 2

Charakterisierung von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ vgl. Versuch 8, von $BuSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$ vgl. Versuch 14, von $[(Me_3Si)_2CSiMe_2]_2$ vgl. Versuch 18.

Versuch 17: Umsetzung von Diphenylphosphinsäure-bis(trimethylsilyl)lithiummethyl-dimethylsilylester mit Lithiumphenolat und anschließende Zugabe von H_2O bzw. Butylbromid

Eine gemäß Versuch 15 dargestellte Lösung von 0,74 mmol $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in 10 ml Ether wird über ein Gabelstück bei R.T. mit 0,8 mmol LiOPh in 5 ml Ether vereinigt. Nach etwa 1 h beginnt ein ND von Ph_2PO_2Li auszufallen. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch über Nacht. Ein nach dem Abfritten des ND gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im MeSi-Bereich die peaks von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (5,5 Hz; 14,9 Hz; Int. 3:1; vgl. Versuch 8). Bei H_2O bzw. BuBr-Zugabe verschwinden sie und es erscheinen die Signale von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (vgl. Versuch 8) bzw. von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$ (vgl. Versuch 16). Die gebildeten Substanzen wurden nicht isoliert.

Versuche 18-23: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyldimethylsilylestern $XSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi und anschließende Thermolyse der lithiadierten Verbindung $XSiMe_2CLi(SiMe_3)_2$ (X=Br,p-$TolSO_3$, $MesSO_3$,$(PhO)_2PO_2$,(PhO)$PhPO_2$,Ph_2PO_2-

Die Darstellung der tabellarisch angeführten Lithiumsalze erfolgte durch Zutropfen von n-Butyllithium zur 0,1 molaren Lösung der Bromverbindung bei der angegebenen Temperatur (T_1). Die Thermolysetemperaturen T_2 wurden durch ^{1}H-NMR-Tief- bzw. Hochtemperaturmessung bestimmt. Die lithiierten Ester mit R=Br,$TolSO_3$,$MesSO_3$, waren bei -65°C (Minimaltemperatur von Varian A60A) bereits nach ca. 1 min. im Insert völlig thermolysiert. Die Reaktionsordnungen konnten bei den anderen Salzen nicht ermittelt werden, da ausfallendes LiX weitere Messungen verhinderte.

Versuch Nr.	X	Lsm.	T_1	T_2	% $[(Me_3Si)_2CSiMe_2]_2$
18	Br	Et_2O/THF [a]	-115°C [a]	-65°	95
19	$TolSO_3$	Et_2O/THF [a]	-115°C [a]	-65°	95
20	$MesSO_3$	Et_2O/THF [a]	-115°C [a]	-65°	95
21	$(PhO)_2PO_2$	Et_2O	-78°C	-15°	35 [b]
22	$PhOPhPO_2$	Et_2O	-78°C	10°	15 [b]
23	Ph_2PO_2 [d]	Et_2O	-78°C	40°	95 [c]

Anmerkungen:

a) Die Verwendung von THF ist notwendig, da einerseits die Edukte (insbesondere mit X=Tos0,$MesSO_3$) bei Temperaturen < 100° (die erforderlich sind, um nucleophile Substitution am Si zu unterbinden) aus reinem Ether auskristallisieren, andererseits begünstigt die Verwendung von THF ebenfalls mehr den Halogen-Metallaustausch gegenüber der Substitution am Si (vgl.Versuch 26).

b) Hier reagiert das Silaethen mit $(PhO)_2PO_2Li$ bzw. $(PhO)PhPO_2$ (ca. 50 bzw. 75%) zu unbekannten Folgeprodukten ab (vgl.Versuch 53). Lediglich $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (vgl.Versuch 8), Ausbeute ca. 10% konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

An dieser Stelle sei das Thermolysespektrum von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ wiedergegeben (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg.i-TMS,Ether):

Chem.shift	7,8;8,6;9,5;10,6;11,3**;15,2*;18,4**;28,3;29,1;32,6*					
Flächenverh.	Σ 16	10,1	1,0	0,8	1,2	3,3

Die Signale zwischen 7 und 11 Hz überlagern einen beträchtlichen "Untergrund"

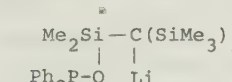
* Signale von $[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$ (s.u.)

** Signale von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (s.Versuch 8)

c) Nach erfolgter Metallierung muß das entstandene Butylbromid abgezogen werden, um Reaktion $-\overset{|}{C}Li + BuBr \rightarrow -\overset{|}{C}-Bu + LiBr$ zu verhindern.

d) Diphenylphosphinsäure-bis(trimethylsilyl)lithiomethyl-dimethylsilylester wurde durch Abziehen alles Flüchtigen isoliert.

Charakterisierung:



farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, gut löslich in aprotischen Lösungsmitteln

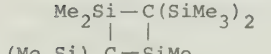
Analysen:	%C	%H
ber.	57,23	7,78
gef.	56,09	7,61

^{1}H-NMR-Spektrum in Ether: Chem.shift in Hz;i-TMS (Flächenverhältnis)

1,7(9); 11,3(3); 447 M (5)

Aufarbeitung der Versuche 18-23:
Man isoliert entstandenes $[(Me_3Si)_2SiMe_2]_2$ durch Sublimation bei 130°/HV und anschließendes Umkristallisieren aus Ether.

Charakterisierung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disilacyclobutan:



farblose Kristalle

Fp.: 208°C (Lit.[71,160]: 208°C)

Sbp.: 120°C/HV

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	49,92	11,17	433,1
gef.	49,98	11,12	432(MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg.i-TMS	Flächenverh.
Ether	15,6; 33,1	3 : 1
Benzol	17,2; 29,9	3 : 1

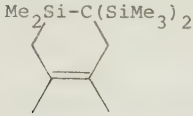
Versuch 24: Thermolyse von Diphenylphosphorsäure-bis(trimethylsilyl)lithiomethyl-dimethylsilylester $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.

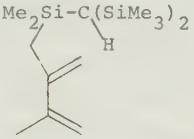
Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 3,03 g (5,55 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 50 ml Ether werden unter Rühren zunächst 3,36 ml (5,55 mmol) BuLi und anschließend 6,3 ml (55,8 mmol, 9facher Überschuß) Dimethylbutadien, verdünnt mit 5 ml Ether, getropft. Im Zuge des Auftauens beginnt sich die gelbe Lösung bei etwa 0°C unter Abscheidung von $(PhO)_2PO_2Li$ zutrüben. Ein nach etwa einstündigem Rühren bei RT gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si-Bereich folgende Signale (Ether):

Chem.shift (Hz)	Flächenverh.	% Ausb.	Zuordnung
6,2; 10,6	9,5; 3,2	84	Me_2Si-C(SiMe$_3$)$_2$ (Cyclohexenyl)
9,5	2,4	16	Me_2Si-C(SiMe$_3$)$_2$ (H, Allyl)

Nach dem Abfritten des Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittels liefert eine Fiffi-Destillation bei 110-115°C/HV ein farbloses Öl, das dieselbe Zusammensetzung bezüglich der beiden Produkte wie die Reaktionslösung besitzt. Ausbeute: 1,36 g (4,56 mmol; 83% d.Th.)

Charakterisierung des Isomerengemischs:





farbloses Öl
(an Luft leicht bräunlich werdend)
Kp. 100°/HV

[2+4]-Cycloaddukt (84%) En-Reaktionsprodukt (16%)

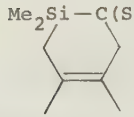
Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	60,31	11,47	298,71
gef.	60,46	11,45	298 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren: s.Versuch 25
IR-Spektrum: 1596 cm^{-1}; 1588 cm^{-1} ss ($\nu_{C=C}$)
Anmerkung zum Massenspektrum (70eV) des Isomerengemisches: Zweitgrößter peak (48% rel.Int.) neben dem Basepeakt $\frac{m}{e}$ = 73 (Me_3Si^+) ist hier m/e = 217 ($Me_2SiC(SiMe_3)_2H^+$) gegenüber 3% rel.Int. im Massenspektrum des reinen Silacyclohexens (vgl.Versuch 25). Diese Struktureinheit ist im En-Reaktionsprodukt bereits vorgebildet.

Versuch 25: Trennung des Isomerengemischs von Versuch 24 durch Umsatz mit Azodicarbonester

600 mg (2,01 mmol) Isomerengemisch (84% Sechsring; 16% En-Produkt) werden mit 1,0 ml (0,3 mmol) einer etherischen Azodicarbonesterlösung vereinigt. Nach dem Abziehen des Ethers wird 15 h bei RT und noch 3 h bei 60°C gerührt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt quantitativen Umsatz des En-Reaktionsproduktes. Eine Fiffi-Destillation bei 110°C/HV liefert reines 1,1,3,4-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-3-en. Der leicht gelblich gefärbte, viskose Rückstand zeigt im Me_3Si-Bereich 1 Signal bei 9,6 Hz (Ether). Laut MS handelt es sich dabei um das Additionsprodukt von Azodicarbonester mit dem En-Produkt (m/e = 472).

Charakterisierung von 1,1,3,4-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-3-en:



farbloses Öl

Kp.: 90°C/HV

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	60,31	11,47	298,71
gef.	59,19	11,22	298 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	5,3; 9,9; 99,0; 139,0	9:3 : 3:1
Benzol	6,3; 9,1; 65,0; 99,0; 137,0	9:3:1:3:1

IR-Spektrum: 1596 cm^{-1} ss ($\nu_{C=C}$)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
298	9	$(M)^+$
283	4	$(M-Me)^+$
229	5	$(H_2CMeSiC(SiMe_3)_2CH_2)^+$
224	5	$(H_2CMe_2SiC(SiMe_3)CHC(Me)C(Me))^+$
216	4	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2)^+$
210	21	$(H_2CSiMeC(SiMe_3)CH_2C(Me)C(Me))^+$
201	8	$(MeSiC(SiMe_3)_2)^+$
195	8	$(H_2CMeSiC(SiMe_2)CH_2C(Me)C(Me))^+$
155	14	$(H_2CMeSiC(SiMe_3)CH)^+$
141	5	$(H_2CMeSiC(SiMe_2)CH_2)^+$
136	9	$(H_2CMeSiCCHC(Me)C(Me))^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
187,0	187,04	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me
168,5	168,37	$298^+ - 74 \rightarrow 224^+$	Me_3SiH
148,0	147,98	$298^+ - 88 \rightarrow 210^+$	Me_4Si
105,0	104,91	$229^+ - 74 \rightarrow 155^+$	Me_3SiH
88,0	88,08	$210^+ - 74 \rightarrow 136^+$	Me_3SiH

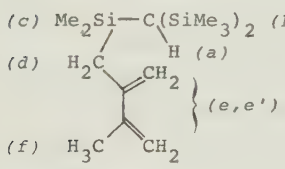
Anmerkungen: im MS treten als Verunreinigungen in geringem Maße die Massen m/e = 275 (M-Me von $HOSiMe_2C(SiMe_3)_2Bu$?); m/e = 291 (M-Me von $Me_3SiOH \cdot Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$?) und m/e: 295 (M-Me von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$)

Charakterisierung des En-Reaktionsprodukts (substituiertes Butadien):

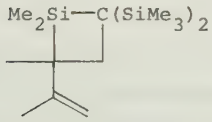
Durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren des Isomerengemischs und des reinen Silacyclohexens kann dem En-Reaktionsprodukt folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum zugeordnet werden (Chem.shift in Hz gg.i-TMS, Lsm.: CCl_4

Chem.shift	-33; 8,0; 113(M); 278-299(M)
mögl.Zuordn.	*a* *b,c* *d*,f* *e,e*
Flächenverh.	1 23 3 4

*Auf Grund der gesammelten Daten kann nicht genau ermittelt werden, welche Lage die d-Protonen besitzen. Möglicherweise liegen sie im Spektrum des Isomerengemischs unter einem Signal des Silacyclohexens.

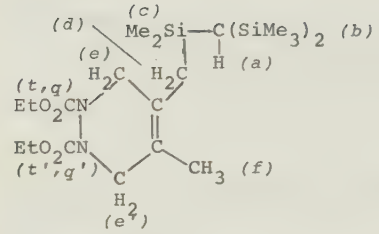


Denkbar wäre hier noch das [2+2]-Addukt mit der Struktur:



Dagegen spricht das Auftreten eines Hochfeldsignals im ^{1}H-NMR-Spektrum, das nur dem En-Produkt zugeordnet werden kann (s.oben)

Charakterisierung des [2+4]-Cycloaddukts von En-Reaktionsprodukt mit Azodicarbonsäurediethylester:



leicht gelbliches, viskoses Öl

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	53,34	9,38	5,92	472,87
gef.	43,66	7,99	4,57	472 (MS)

Die erzielten Analysenwerte sind sehr unbefriedigend, aber wegen der geringen Substanzmenge ($\sim$0,3 mmol) war keine Reinigungsoperation möglich.

^{1}H-NMR-Spektren:

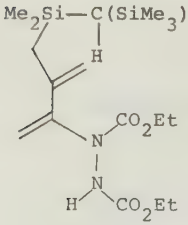
	Lsm.	Chem.shift in Hz gg.i-TMS	Flächenverh.
	Ether	-37;9,6; * 98 br;248(Q)	1 : 24 : 7:4
	Benzol	-48;7,4;62(T);81,89;247(Q)	1:24:6:7:4
mögl.Zuordnung:		*a b,c t,t' e,e',f g,q'*	

*vom Ethertriplett verdeckt

IR-Spektrum : keine $\nu_{C=C}$ sichtbar

1710 cm^{-1} sst ($\nu_{C=O}$), 1040 cm^{-1} st (ν_{N-N})

Denkbar wäre hier noch die acyclische Struktur (Azodicarbonester als Enophil), doch das IR-Spektrum weist keine ν_{NH} auf, die diese Struktur unterstützen würde.



Versuche 26-29: Thermolyse von $Me_2SiXC(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien im Molverhältnis 1:1 (X=Br, $(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$, Ph_2PO_2-

Durchführung: Zu den gemäß den Versuchen 18-23 dargestellten etherischen Lithiumsalzlösungen wurde eine äquimolare Menge von Dimethylbutadien getropft. Die Ausbeuten wurden nach dem Auftauen, bzw. Thermolysieren (Versuch 29) ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Vers.-Nr.	Säurerest X	%I	%II	%III	%Nebenprodukte
26	Br	23(29)	3(4)	52(67)	IV: 22
27	$(PhO)_2PO_2$	58(60)	10(11)	28(29)	V : 4
28	$(PhO)PhPO_2$	72(75)	14(14,5)	10(10,5)	V : 4
29	Ph_2PO_2	78	17	5	-

Die eingeklammerten Werte geben die relativen Ausbeuten der Produkte I-III ohne Berücksichtigung der Nebenprodukte an.

Substanz Nr.	Bezeichnung/Formel	Charakteris.s.Vers.Nr.
I	[2+4]-Cycloaddukt	25
II	En-Reaktionsprodukt	25
III	$[Me_2SiC(SiMe_3)]_2$	18
IV	$BuSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	13
V	$PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$	8

Anmerkungen: Zu Versuch 26: Die Verwendung von reinem Ether begünstigt offenbar die nucleophile Substitution gegenüber dem Halogen-Metallaustausch. Dadurch sinkt die Ausbeute an Silaethenfolgeprodukten (78% gegenüber 100% bei Versuch 18). Die Verwendung von THF aber verhindert bei diesen Temperaturen die Reaktion des Silaethens mit Dimethylbutadien. (Vgl.Versuch 30)
Zu Versuch 29: Hier wurde vor der Zugabe von Dimethylbutadien das Butylbromid abkondensiert. Die Thermolyse erfolgte bei 80°C im Bombenrohr.
Zur Reaktion von Dimethylbutadien mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ bei 155°C s.Versuch 70

Versuch 30: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von überschüssigem 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

Zu einer auf -75°C gekühlten Lösung von 520 mg (0,95 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 5 ml THF werden zunächst 0,58 ml (0,96 mmol) BuLi und anschließend 1 ml (8,88 mmol, ca. 8facher Überschuß) Dimethylbutadien getropft. Nach dem Auftauen auf RT betrug das Verhältnis Dimerisierung: Cycloaddition laut ^{1}H-NMR-Spektrum 10:1 (etwa 40% der Gesamtausbeute, daneben treten noch breite peaks zwischen 7 und 14 Hz auf) Eine Ausbeutebestimmung des En-Produktes war ^{1}H-NMR-spektroskopisch unmöglich (unbekannte breite Signale bei derselben Verschiebung).
Ein mit dem farblosen Cycloaddukt $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ als Silaethenquelle durchgeführter Versuch (Nr.70) zeigt, daß THF als Lösungsmittel das Verhältnis Diels-Alder-Reaktion: En-Reaktion nicht beeinflußt.

Versuch 31: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Anthracen

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 850 mg (1,56 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Ether tropft man 0,95 ml (1,56 mmol) BuLi. Anschließend gibt man über ein Gabelstück eine kalte Lösung von 825 mg (4,63 mmol; ca. 2facher Überschuß) Anthracen, gelöst in 25 ml Toluol, zu, wobei das Anthracen wieder auskristallisiert, und läßt auftauen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt neben einer Vielzahl von breiten peaks zwischen 5 und 20 Hz die Signale von $[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$ (ca. 10% d.Protonen) und von $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$, (ca. 15% d.Protonen). Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

Anmerkung: $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$, thermolysiert bei 85° in Gegenwart eines Überschusses an Anthracen, bringt keine Reaktion (nur Dimerisierung des Silaethens).
Zur Reaktion von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit $C_{14}H_{10}$ bei 157°C s.Versuch 79.

Versuch 32: Thermolyse von $(PhO)PhPO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Stilben

In einer auf -78°C gekühlten Lösung von 800 mg (1,51 mmol) $PhOPhPO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Br$ in 15 ml Ether werden zunächst 0,92 ml (1,52 mmol) BuLi und anschließend 1,08 g (5,99 mmol, 3-facher Überschuß) Stilben, gelöst in 15 ml Ether, getropft, wobei das Stilben auskristallisiert und erst im Zuge des Auftauens wieder in Lösung geht. Ein bei RT gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen, von denen nur $[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$ (vgl.Versuch 18) und $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (vgl.Versuch 8) (jeweils ca. 10% der Protonen im Me_3Si-Bereich) identifiziert werden konnten. Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

Anmerkung: Die Thermolyse von $BrSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Cyclohexen führt ebenfalls nur zur quantitativen Bildung von $[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$ (vgl.Versuch 18)

Versuch 33: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Diphenylacetylen bzw. Bis(trimethylsilyl)acetylen

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1,04 g (1,9 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 20 ml Ether werden zunächst 1,15 ml (1,9 mmol) BuLi und anschließend eine Lösung von 1,4 g (7,85 mmol; 3,1facher Überschuß) Tolan in 10 ml Ether/Benzol 1:1 getropft, wobei das Tolan in der Kälte zunächst auskristallisiert. Das ^{1}H-NMR zeigt nach dem Auftauen auf RT ein ähnliches Spektrum wie bei den Versuchen 31 und 32, sodaß keine weitere Aufarbeitung erfolgte.

Anmerkungen: 1) Ebenso führte eine analoge Umsetzung mit $Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3$ zu keinem [2+2]-Cycloadditionsprodukt.
2) Die bei 80°C in Gegenwart von Tolan durchgeführte Thermolyse von $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ brachte ebenfalls kein [2+2]-Addukt.

Versuch 34: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylsilyl-diphenylcarbimid

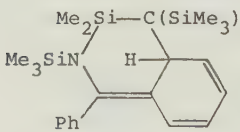
Zu einer Lösung von 1,68 g (3,08 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 25 ml Ether werden bei -78°C zunächst 1,87 ml (3,08 mmol) BuLi und anschließend 790 mg (3,12 mmol) $Ph_2C{=}NSiMe_3$ [154] in 3 ml Ether getropft. Nun läßt man auftauen, wobei ab etwa 0°C ein farbloser ND ($(PhO)_2PO_2Li$) auszufallen beginnt. Er wird abfiltriert und von der gelben Reaktionslösung ein ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg.i-TMS,Ether):

Chem.shift in Hz	Flächenverhältnis	(mögl.)* Zuordnung	%Ausbeute
-7,4;0,4;38,0	6,9;3,5;2,3	farbloses Cycloadd.(II)	34
-6,5;6,3;20,4;25,5;36,0	6,2;6,2;6,2;2,1;2,0	gelbes Cycloadd.(I)	60
15,4;32,6	1,0; 0,3	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$	6(vgl.Vers.18)
-1,8	0,5	$Me_3SiN{=}CPh_2$	-(vgl.Vers.85)

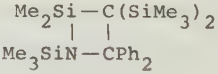
Zur Aufarbeitung frittet man den ND ab, nimmt den amorphen, orangefarbenen Rückstand in 3 ml Pentan und 2 ml Ether auf und kristallisiert 3 x um. Ausbeute: 0,66 g (1,4 mmol, 43% d.Th.) blaßgelb gefärbte Kristalle, die laut ^{1}H-NMR-Spektrum zu 60% aus dem gelben (I), zu 40% aus dem isomeren, farblosen Cycloaddukt bestehen.

Anmerkung: Bei Verwendung von Pentan als Lösungsmittel entstehen die beiden Isomere im Verhältnis 45:45 (10% Disilacyclobutan)

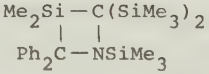
Folgende Strukturmöglichkeiten sind denkbar:



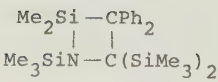
I



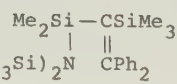
II



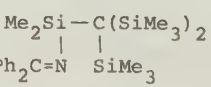
III



IV



V

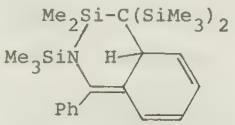


VI

Sicher ausgeschlossen werden können die Strukturen V und VI (das UV-Spektrum ist nicht mit der Struktur V (Bis(Silyl)-phenylethylen; vgl. dazu UV-Spektrum von $(Me_3Si)_2C{=}CPh_2$ bei Versuch 103) vereinbar; das Isomere VI entsteht beim Erhitzen von II (s.Versuch 68). Die Bildung der Isomeren III und IV ist aus energetischen Gründen (erforderlicher Molekülumbau bei der Umlagerung von I) nicht wahrscheinlich.

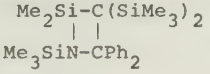
Charakterisierung des Isomerengemischs:

60% Gelbes Cycloaddukt (Silaazin; Struktur I):



40% Farbloses Cycloaddukt (Silaazetidin; Struktur II):

2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-2-silaazetidin:



Analysen des Gemischs:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	63,89	9,22	2,98	469,96
gef.	62,32	9,24	2,88	469 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren des gelben Silaazins:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-6,1;6,6;20,8;25,6br;36,0br;*;360(M);435(M)	9:9:9:3:3:*:4:5
Benzol	-4,7;14,8;20,9;28,4br;33,9br;240;360(M)	9:9:9:3:3:1:4

*vom Etherquadruplett verdeckt

Charakterisierung des farblosen Silaazetidins: s.Versuch 35

Anmerkung: Durch Umkristallisation aus 5 ml Pe läßt sich der besser kristallisierende 4-Ring weitgehend vom gelben Addukt abtrennen. Erneute Kristallisation aus der Mutterlauge liefert das Silaazin in 91% Isomerenreinheit (vgl.Abb.2).

Versuch 35: Thermolyse des bei Versuch 34 erhaltenen Gemischs der beiden Cycloaddukte $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2{\cdot}Ph_2C{=}NSiMe_3$

Man erhitzt 310 mg (0,66 mmol) des Isomerengemischs, gelöst in 3 ml Ether in einem abgeschmolzenen Rohr 5 h auf 110°C, wobei die anfangs gelbe Lösung etwas verblaßt. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, daß das gelbe Cycloaddukt zu ca. 90% in das farblose übergegangen ist. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus 2 ml Ether um. Ausbeute: 240 mg (0,50 mmol, 77% d.Th.)

Charakterisierung des farblosen Cycloaddukts (Struktur II):

$Me_2Si(-C(SiMe_3)_2)-Me_3SiN-CPh_2$

farblose Kristalle

Fp.: 142°C (Zers.)

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	63,89	9,22	2,98	469,99
gef.	62,14	9,26	3,06	469 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenberh.
Ether	-7,3;-0,6; 38,3; 450(M)	18:9:6:10
Benzol	-0,5; 3,8; 37,5; -	6:3:2

UV-Spektrum: keine Absorption bei ca.240 nm (vgl.dazu UV-Spektrum von $(Me_3Si)_2C{=}CPh_2$ in Versuch 103)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
469	3	$(M)^+$
454	1	$(M-Me)^+$
396	0,5	$(M-Me_3Si)^+$
392	1	$(M-Ph)^+$
366	1	$(M-Me-Me_4Si)^+$
320	5	$(NCPhSiMe_2C(SiMe_3)_2H)^+$
293	1	$(Me_2SiCPh(SiMe_3)_2)^+$
252	13	$(Me_3SiNCPhC_6H_4)^+$

m/e	rel.Int.	Ion
217	22	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2H)^+$
216	4	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2)^+$
201	23	$(Me_2SiC(SiMe_3)SiMe_2)^+$ od. $(MeSiC(SiMe_3)_2)^+$
185	3	$(H_2CSiC(SiMe_3)SiMe_2)^+$
176	11	$(PhCNSiMe_3)^+$
149	5	$(Me_3Si\text{-}C_6H_4)^+$ od. $(Me_2SiNPh)^+$
135	13	$(PhSiMe_2)^+$
130	15	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$?
129	11	$(Me_2SiCSiMe_2H)^+$
113	1	$(MeSiCSiMe_2)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
189,0	188,99	$366^+ - 103 \rightarrow 263^+$	PhCN
187,0	187,04	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me
170,5	170,27	$201^+ - 16 \rightarrow 185^+$	MeH
147,2	147,15	$320^+ - 103 \rightarrow 217^+$	PhCN
99,0	98,98	$129^+ - 16 \rightarrow 113^+$	MeH
76,7	76,69	$217^+ - 88 \rightarrow 129^+$	Me_4Si
63,5	63,53	$201^+ - 88 \rightarrow 113^+$	Me_4Si

Thermolyse: s. Versuch 68.

Kinetische Daten der thermischen Umlagerung des Silaazins in das Silaazetidin (Lsm.: Benzol, 80°C)

t (min)	Integr. Azetidin	k'($min^{-1} \cdot 10^2$)
15	1,43	0,863
30	2,83	0,916
45	4,26	0,997
60	5,07	0,938
75	6,73	1,129
90	7,33	1,082
105	7,71	1,012
120	8,27	1,009
135	8,78	1,013
150	9,35	1,052

t (min)	Integr. Azetidin	k'($min^{-1} \cdot 10^2$)
165	9,69	1,048
180	9,65	0,950
195	10,16	1,017
210	10,37	1,011
	11,78	-

Daraus errechnet sich als Mittelwert für k': $1{,}003 \cdot 10^{-2} min^{-1}$ = $1{,}672 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Aus der Gleichgewichtskonstante der Umlagerung $K = k_1/k_2 = 5{,}51$ sowie der gemessenen Gesamtgeschwindigkeit $k' = k_1 + k_2$ berechnet man $k_1 = K \cdot k'/(1+K)$
Die freie Enthalpie der Umlagerung läßt sich bestimmen aus der Beziehung $\Delta G = RT\ln K$
Aus den Geschwindigkeitskonstanten folgt für die freie Aktivierungsenthalpie : $\Delta G^{\ddagger} = 4{,}573T(10{,}32 + \lg(T/k))$

Es wurde ermittelt (alle Messungen wurden bei 80°C durchgeführt):

1) Lsm.: Benzol K= 5,51; ΔG = 1,2 kcal·mol^{-1}
   $k_1 = 1{,}42 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $\Delta G_1^{\ddagger}$ = 27,0 kcal·mol^{-1} $\tau_{1/2}$ = 82 min
   $k_2 = 2{,}57 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ $\Delta G_2^{\ddagger}$ = 28,2 kcal·mol^{-1} $\tau_{1/2}$ = 450 min
2) Lsm.: Ether K= 8,32; ΔG = 1,5 kcal·mol^{-1}
   $k_1 = 1{,}78 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $\tau_{1/2}$ = 65 min
   $k_2 = 2{,}14 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ $\tau_{1/2}$ = 540 min
3) Lsm.: Pentan K= 5,73 ΔG = 1,2 kcal·mol^{-1}
   $k_1 = 1{,}39 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $\tau_{1/2}$ = 83 min
   $k_2 = 2{,}42 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ $\tau_{1/2}$ = 477 min

Versuch 36: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Benzonitril

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2,65 g (4,86 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 35 ml Ether tropft man unter Rühren zunächst 2,95 ml (4,87 mmol) BuLi und gleich anschließend 5,34 g (51,84 mmol; etwa 10facher Überschuß)Benzonitril in 5 ml Ether. Anschließend läßt man auftauen, wobei die erst gelbe Lösung etwas dunkler wird. Bei ca. 0°C beginnt $(PhO)_2PO_2Li$ auszufallen. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si-Bereich folgende Zusammensetzung (Chem.shift in Hz, i-TMS,Ether):

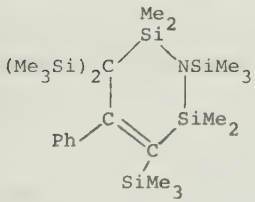
Chem.shift	Flächenverh.	Zuordnung	Ausbeute*(%)
16,1; 32,9	10,4; 3,5	$[(Me_3Si)_2CSiMe_2]_2$	40
-13,3; 14,5; 21,3	2,6; 5,2; 2,6	2 $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2{\cdot}PhCN$	40

* Zwischen 9 und 19 Hz treten noch breite Signale auf, die nicht zugeordnet werden können (etwa 20% der Gesamtprotonen)

Zur Aufarbeitung wird nach dem Abfritten des ND und dem Abziehen des Lsm. bei RT/HV überschüssiges Benzonitril abkondensiert und anschließend eine Sublimation bei 135°C/HV durchgeführt. Der dunkelgefärbte, viskose Rückstand, der im ^{1}H-NMR-Spektrum neben einer Vielzahl von nicht zuordenbaren peaks (ca.80% d.Prot.) noch Produkt und Disilacyclobutan im Verhältnis 5:1 aufweist, wird verworfen. Das Sublimat (farblose Kristalle) werden aus 5 ml Ether und 1 ml Bz bei -30°C umkristallisiert. Die Mutterlauge davon enthält Disilacyclobutan und Produkt im Verhältnis etwa 1:6. Eine Sublimation bei 124°/ÖV (Dauer etwa 2 h) läßt fast reines Produkt zurück, das noch 4 mal aus je 2 ml Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute: 250 mg (0,47 mmol; 19,2% d.Th.)

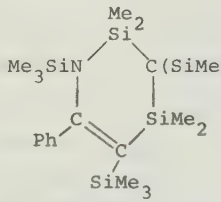
Charakterisierung des Produkts:

Mögliche Strukturen:



I

oder



II

farbl.Kristalle

Fp.: 125°C

Kp.: 130°C/HV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	55,99	9,96	2,61	536,25
gef.	55,74	10,14	2,54	535 (MS)

Berechnetes und gemessenes Isotopenmuster für $C_{25}H_{53}NSi_6$: (Gesamtintensität = 100)

Anmerkung: Die Methanolyse der Verbindung bei 160° führt zu $(Me_3Si)_2C(SiMe_2OMe)_2$ und unterstützt somit Struktur II.

m/e	gemessen	berechnet
534	17,40	17,35
535	38,76	38,60
536	22,69	23,29
537	13,29	12,88
538	5,00	4,81
539	1,89	1,62
540	0,61	0,43
541	0,36	0,09

^{1}H-NMR-Spektren (36°C):

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-15,0; 14,3; 19,6; 440(M)	9:18:9:5
Benzol	-2,8; 15,4; 29,1; -	1:2:1

Die Hoch- und Tieftemperatur ^{1}H-NMR-Spektren sprechen für Struktur II (vgl.dazu Abb. 3 auf S. 65).

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
535	49	$(M)^+$
534	39	$(M-H)^+$
520	3	$(M-Me)^+$
462	2	$(M-Me_3Si)^+$
458	1	$(M-Ph)^+$
446	1	$(M-H-Me_4Si)^+$
432	2	$(M-Me-Me_4Si)^+$
346	14	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2SiMe_2NSiMe_2)^+$
330	3	$(Me_2SiC(H_2CMeSi)SiMe_3SiMe_2NSiMe_2)^+$
274	2	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2SiMe_2)^+$
258	15	$(Me_2SiC(SiMe_3)SiMeNSiMe_2)^+$
242	3	$(Me_2SiC(SiMe_3)SiMeNSiCH_2)^+$
201	12	$(Me_2SiCSiMe_3SiMe_2)^+$
186	4	$(MeSiC(SiMe_3)SiMe_2)^+$
185	7	$(H_2SiC(SiMe_3)SiMe_2)^+$
130	5	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
129	4	$(Me_2SiCSiMe_2H)^+$
113	2	$(Me_2SiCSiMe)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
533,0	533,0	$535^+ - 1 \rightarrow 534^+$	H
505,5	505,42	$535^+ - 15 \rightarrow 520^+$	Me
399,0	398,96	$535^+ - 73 \rightarrow 462^+$	Me_3Si
372,5	372,50	$534^+ - 88 \rightarrow 446^+$	Me_4Si
227,0	226,99	$258^+ - 16 \rightarrow 242^+$	MeH
192,5	192,38	$346^+ - 88 \rightarrow 258^+$	Me_4Si
170,3	170,27	$201^+ - 16 \rightarrow 185^+$	MeH
134,0	134,09	$258^+ - 72 \rightarrow 186^+$	Me_2SiN
99,0	98,98	$129^+ - 16 \rightarrow 113^+$	MeH

Versuch 37: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)carbimid, bzw. Tris(trimethylsilyl)carbimid

Zu einer auf 78°C gekühlten Lösung von 735 mg (1,35 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Ether tropft man unter Rühren zunächst 0,82 ml (1,35 mmol) BuLi und anschließend 336 mg (1,35 mmol) $(Me_3Si)_2C=NPh$ (s.Versuch 49) in 5 ml Ether. Ein nach dem Auftauen gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, daß keine Umsetzung stattgefunden hat. ("Normale Thermolyse" vgl.Veruch 21)
Ein mit $(Me_3Si)_2C=NSiMe_3$ (s.Vers.98) analog durchgeführter Versuch führte ebenfalls zu keiner Reaktion mit dem Silaethen.

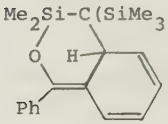
Versuch 38: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Benzophenon

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2,65 g (4,85 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 50 ml Ether werden zunächst 2,95 ml (4,85 mmol) BuLi und gleich anschließend 883 mg (4,85 mmol) $Ph_2C=O$, gelöst in 10 ml Ether getropft, wobei die ursprünglich gelbe Farbe nach orangerot umschlägt. Bei etwa -10°C beginnt die

Färbung zu verblassen und $(PhO)_2PO_2Li$ auszufallen. Eine bei RT entnommene ^{1}H-NMR-Probe zeigt die quantitative Bildung eines neuen Produktes an, das im Me_3Si-Bereich (Ether) Signale bei 13,2 Hz; 17,1 Hz; 21,9 Hz und 28,8 Hz im Verhältnis 3:3:1:1 besitzt. Zur Aufarbeitung wird der ND abgefrittet, das Lösungsmittel abgezogen und 2x aus 10 ml Ether/Pentan 1:1 umkristallisiert. Ausbeute: 3,36 mmol (70% d.Th.) gelb gefärbter Kristalle.

Anmerkung: Ein Ansatz mit $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ und Benzophenon führt nach 16 h bei RT quantitativ zum Cycloaddukt, während eine Vergleichsprobe ohne $Ph_2C{=}O$ nur zu 13% thermolysiert war.

Charakterisierung des gelben Cycloaddukts ("Silaoxin"):



gelbe Kristalle

Fp.: 81°C (Zers.)

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	66,20	8,54	398,78
gef.	65,34	8,48	398 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	12,8;16,7;21,5br;28,1br;*;350(M);435(M)	9:9:3:3:*:4:5
Benzol	11,2;14,3br;18,7;24,8br;230;360(M)	9:3:9:3:1:4

*vom Etherquadruplett verdeckt

Hochtemperatur ^{1}H-NMR-Spektren: Bis zur Thermolysetemperatur (ca.80°C) tritt eine geringe Lagenänderung der Silylsignale, aber keine Koaleszenz ein.
Für die angegebene Struktur spricht die Reaktion mit Me_3SiN_3 bzw. H_2O (Versuch 102).

Thermolyse: s.Versuch 103; Thermische Umlagerung in das isomere Addukt: s.Versuch 104

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
398	30	$(M)^+$
397	2	$(M-H)^+$
383	3	$(M-Me)^+$
325	3	$(M-Me_3Si)^+$
321	2	$(M-Ph)^+$
310	2	$(OSiMe_2C(SiMe_2)CPh_2)^+$
295	3	$(OSiMeC(SiMe_2)CPh_2)^+$
216	24	$(Me_2Si=C(SiMe_3)_2)^+$
201	48	$(MeSi=C(SiMe_3)_2)^+$
182	48	$(Ph_2CO)^+$
165	15	$(Me_3SiOC_6H_4)^+$
147	6	$(Me_2SiCPh)^+$ oder $(Me_2SiOSiMe_3)^+$
129	3	$(Me_2SiCHSiMe_2)^+$
105	100	$(PhCO)^+$
77	51	$(Ph)^+$
73	27	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
396,0	396,0	$398^+ - 1 \rightarrow 397^+$	H
368,5	368,56	$398^+ - 15 \rightarrow 383^+$	Me
265,5	265,39	$398^+ - 73 \rightarrow 325^+$	Me_3Si
259,0	258,90	$398^+ - 77 \rightarrow 321^+$	Ph
241,5	241,45	$398^+ - 88 \rightarrow 310^+$	Me_4Si
187,0	187,04	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me
68,5	68,40	$398^+ - 233 \rightarrow 165^+$	$PhCSiMe_2CSiMe_3H$?
56,5	56,47	$105^+ - 28 \rightarrow 77^+$	CO

Versuch 39: Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit Aceton

Zu einer Lösung von 810 mg (1,48 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether tropft man bei -78°C zunächst 0,9 ml (1,48 mmol) BuLi und anschließend 0,11 ml (1,5 mmol) Aceton, verdünnt mit 2 ml Ether. Beim Auftauen beginnt bei etwa 30°C ein farbloser ND

($(PhO)_2PO_2Li$) auszufallen. Ein nach Erreichen von RT gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si-Bereich folgende Zusammensetzung (Ether, i-TMS):

Chem.shift in Hz	Flächenverhältnis	Zuordnung	%Ausb.
8,8; 17,4	2,3; 0,7	$\rangle\!\!/$-O-$SiMe_2C(SiMe_3)_2H$	80
8,4; 23,5	9,1; 3,0	$(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2H$	20

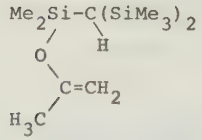
Aufarbeitung: Nach dem Abfritten des ND und dem Abkondensieren des Lsm. destilliert man bei 50°/HV eine farblose Flüssigkeit über, die als Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethylisopropenyloxysilan identifiziert wurde.
Ausbeute: 250 mg (0,91 mmol; 61 %d.Th)
Im Rückstand befindet sich noch $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2H$, welches durch ^{1}H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe*, andererseits durch Zugabe von H_2O (Bildung von $(H(SiMe_3)_2CSiMe_2)_2O$); vgl.Versuch 12) identifiziert wurde.

* $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2H$ entsteht quantitativ bei der Umsetzung der Lithiumverbindung mit Cyclopentadien[74].

^{1}H-NMR-Spektrum (Chem.shift in Hz gg. i-TMS (Flächenverh.);Lsm: Ether): -20(1); 8,5 (18); 23,8 (6); 435 (10)

Anmerkung: Bei Verwendung von $p\text{-}TolSO_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ entsteht quantitativ der Silyl-enolether.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethyl-isopropenyloxysilan:



farblose Flüssigkeit

Kp.: 50°C/HV

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	52,48	11,01	274,64
gef.	51,96	10,90	274 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-28,0; 8,7; 17,0; 104; 239(M)	1:18:6:3:2
Benzol	-28,5;10,1; 18,3; 104; 247(M)	1:18:6:3:2

IR-Spektrum: 3118 cm^{-1} ($\nu_{=C-H}$); 1653 cm^{-1}; 1634 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
274	1	$(M)^+$
259	100	$(M-Me)^+$
219	46	$(HOSiMeC(SiMe_3)_2H)^+$
217	28	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2H)^+$
216	3	$(Me_2Si=C(SiMe_3)_2)^+$
203	30	$(Me_6Si_3COH)^+$
201	14	$(MeSi=C(SiMe_3)_2)^+$
187	7	$(OSiMeCSiMe_3SiMe)^+$
131	11	$(HOSiMeCSiMe_2H)^+$
129	22	$(MeSiCHSiMe_3)^+$
75	10	$(Me_2SiOH)^+$
73	41	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
245,0	244,82	$274^+ - 15 \rightarrow 259^+$	Me
188,0	188,16	$219^+ - 16 \rightarrow 203^+$	MeH
185,0	185,18	$259^+ - 40 \rightarrow 219^+$	C_3H_4
78,5	78,36	$219^+ - 88 \rightarrow 131^+$	Me_4Si
77,0	76,78	$217^+ - 88 \rightarrow 129^+$	Me_4Si

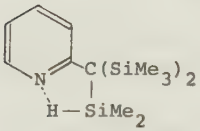
Als Verunreinigung sind Ionen m/e = 275 und m/e = 291 (vgl.V.25) zu beobachten.

Anmerkung zu den Versuchen 38 und 39: Ein Konkurrenzversuch zwischen Ph_2CO und Me_2CO führte ausschließlich zur Reaktion mit Aceton.

Versuch 40: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Pyridin

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2,44 g (4,47 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 25 ml Ether tropft man zunächst unter Rühren 2,71 ml (4,47 mmol) BuLi und anschließend 1 ml 12,42 mmol; 1,8facher Überschuß) Pyridin in 5 ml Ether, wobei die gelbe Farbe nach dunkelrotbraun umschlägt. Man läßt nun auftauen, wobei sich ab etwa -10°C die Lösung unter Aufhellung zu trüben beginnt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si-Bereich zwei Signale bei 2 Hz und 23 Hz im Verhältnis 3:1 (Ether). Nach dem Abfritten von $(PhO)_2PO_2Li$ und Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Pyridins bei RT/HV liefert die Fiffi-Destillation bei 80°/HV ein farbloses Öl. Ausbeute: 1,1 g (3,72 mmol, 83% d.Th).

Charakterisierung von α-Dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methylpyridin:

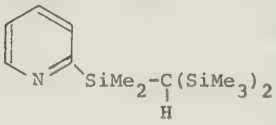


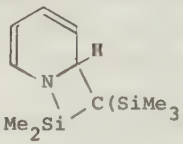
farbloses Öl

Kp.: 70°C/HV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	56,87	9,89	4,84	295,66
gef.	56,44	9,72	4,97	295 (MS)

Denkbar sind noch folgende Strukturen:





Gegen die Struktur des Pyridinosilans spricht das ^{1}H-NMR-Spektrum (kein Signal mit Hochfeldverschiebung für $C(SiMe_3)_2$-H) sowie die Hydrolyse-Unempfindlichkeit. Die hohe thermische Stabilität der Verbindung (bis >160°C) spricht gegen den Bicyclus.

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg. i-TMS				Flächenverhältnis
Ether	2,0;	22,7;	432(S);	450(M); 525(M)	18:6:1:3:1
Benzol	6,3;	27,8;	-*	-* 520(M)	18:6 -:-:1

* Vom Benzolsignal verdeckt

Die Tieffeldverschiebung des Protonensignals-Me_2Si-H ist möglicherweise auf eine Wasserstoffbrückenbindung (in der Struktur angedeutet) zurückzuführen (vgl.dazu[100]).

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
295	74	$(M)^+$
294	33	$(M-H)^+$
280	100	$(M-Me)^+$
264	7	$(M-Me-MeH)^+$
222	7	$(HMeSiC(C_5H_4N)SiMe_3)^+$
192	8	$(HSiMeC(C_5H_4N)SiMe_2)^+$
73	17	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
293,0	293,0	$295^+ - 1 \rightarrow 294^+$	H
249,0	248,91	$280^+ - 16 \rightarrow 264^+$	MeH

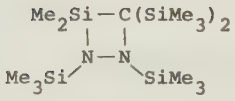
Versuch 41: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)diazomethan

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 360 mg (0,66 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 5 ml Ether werden nacheinander 0,4 ml (0,66 mmol) BuLi und anschließend 120 mg (0,65 mmol) $(Me_3Si)_2CN_2$ (Versuch 47), verdünnt mit 3 ml Ether, getropft. Ein nach dem Auftauen gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt das unveränderte Vorliegen von $(Me_3Si)_2CN_2$ neben dem "normalen" Thermolysespektrum von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (vgl.Versuch 21).

Versuch 42: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)diimin

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 6,0 g (10,99 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 50 ml Ether tropft man 6,67 ml (11,0 mmol) BuLi, vereinigt die gelbe Lösung anschließend über ein Glasgabelstück mit 25,0 ml (11,0 mmol) einer 0,44 molaren BSD-Lösung[12] und läßt auftauen. Bei etwa 0°C beginnt sich die grüne Lösung unter Verblassen zu trüben. Das ^{1}H-NMR-Spektrum, aufgenommen nach einstündigem Rühren bei RT, zeigt Signale bei 7,6 Hz; 12,0 Hz; 14,7 Hz und 28,8 Hz im Verhältnis 1:2:1:2/3 (in Ether). Zur Aufarbeitung kondensiert man das Lösungsmittel ab, nimmt in 25 ml Pentan auf und frittet entstandenes $(PhO)_2PO_2Li$ ab. Nach erneutem Abziehen des Pentans kristallisiert man insgesamt 8 mal aus je 5 ml Ether bei -78°C um, bis die Kristalle farblos sind. Reinausbeute: 960 mg (2,46 mmol; 23% d.Th.)
Die aus der Mutterlauge erhaltene, bräunliche, viskose Substanz enthält das Reaktionsprodukt zu ⩾95%.

Charakterisierung von 3,3-Dimethyl-1,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-3-sila-1,2-diazetidin:



farblose Kristalle
Fp.: 74°C (Zers.)
Sbp.: 60°C/HV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	46,08	10,83	7,16	390,97
gef.	46,62	10,73	7,16	390 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	7,4; 11,7; 14,4; 28,0	3:6:3:2
Benzol	9,7; 14,4; 17,4; 25,4	3:6:3:2

IR-Spektrum: Noch keine genaue Zuordnung möglich.

Massenspektrum 70 eV:

m/e	rel.Int.	Ion
390	26	$(M)^+$
317	8	$(M-Me_3Si)^+$
218	32	$(Me_2SiN(SiMe_3)_2)^+$
172	85	$(Me_3SiC{=}NSiMe_3)^+$
146	6	$(Me_3Si-SiMe_3)^+$
130	19	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
100	5	$(MeSiNSiMe)^+$
84	3	$(Me_2SiC{=}N)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
258,0	257,66	$390^+ - 73 \rightarrow 317^+$	Me_3Si
150,0	149,92	$317^+ - 99 \rightarrow 218^+$	$Me_3SiC{\equiv}N$
98,0	97,88	$218^+ - 72 \rightarrow 146^+$	$Me_2Si{=}N$
93,5	93,32	$317^+ - 145 \rightarrow 172^+$	$Me_2Si{=}NSiMe_3$
31,0	30,98	$172^+ - 99 \rightarrow 73^+$	$Me_3SiC{\equiv}N$

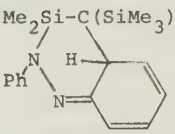
Thermolyse: s.Versuch 98

Versuch 43: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Azobenzol

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1,72 g (3,15 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 25 ml Ether tropft man zunächst 1,91 ml (3,15 mmol) BuLi und anschließend 574 mg (3,15 mmol) Azobenzol, verdünnt in 10 ml Ether; bei Zugabe des Letzteren nimmt die vordem gelbe Lösung eine dunkelrot-braune Farbe an. Im Zuge des Auftauens hellt sich diese bis zur Abscheidung des Lithiumdiphenylphosphates auf. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum, gemessen nach einstündigem Rühren bei RT zeigt die 98 prozentige Bildung eines Produktes mit Signalen (Ether/Me_3Si-Bereich) bei 8,6 Hz; 18,9 Hz; 20,5 Hz und 40,5 Hz im Verhältnis 3:1:3:1 neben Disilacyclobutan (15,5 Hz; 32,6 Hz; 2%Ausbeute).

Nach dem Abfritten von $LiO_2P(OPh)_2$ und dem Abziehen des Lsm. nimmt man in 10 ml Ether auf, wobei ein farbloses Salz zurückbleibt, das als $LiO_2P(OPh)_2$ identifiziert wird. Nach erneutem Abfritten kristallisiert man 2 x aus Ether um und erhält leicht rosa gefärbte Kristalle, die offenbar noch immer Lithiumdiphenylphosphat enthalten ($N_{gef.}$: 5,74%; $N_{ber.}$: 7,03%). Das ^{1}H-NMR-Spektrum ist mit folgender Struktur vereinbar:

Charakterisierung des Sechsringaddukts ("Siladiazin"):



leicht rosa gefärbte Kristalle

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverh.
Ether	8,8;18,5br;19,9;40,3br;*;364(M);433(M)	9:3:9:3:*:4:5
Benzol	9,5;11,8;15,5br;24,5br;230;356(M)	9:9:3:3:1:4

*vom Etherquadruplett verdeckt

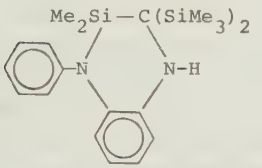
IR-Spektrum: keine ν_{N-H}!

Eine Probelösung dieser Substanz färbt sich bei RT langsam rot, gleichzeitig beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Substanz mit etwas verbreiterten Signalen bei 8,0 Hz (3) und 34,0 Hz (1) (Lsm.: Ether). Nach 5-stündigem Stehen bei RT beträgt der Anteil dieser Substanz etwa 40%, zugleich haben sich etwa 10% eines Produktes mit ^{1}H-NMR-Signalen bei 12,0 (3) und 26,3 (1) (Lsm.:Ether) gebildet. Nach etwa 40 Stunden bei RT hat sich letztere Substanz quantitativ gebildet, gleichzeitig ging eine Farbänderung nach blaßgelb vor sich. Diese Umlagerung kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Bei Zugabe von überschüssigem Trimethylchlorsilan tritt diese Umlagerung sofort ein.

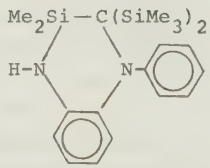
Das Endprodukt reinigt man nach dem Abfritten von $(PhO)_2PO_2Li$ durch Umkristallisieren aus Pentan und erhält sie in Form von farblosen Kristallen. Das offenbar rotgefärbte Zwischenprodukt wurde nicht isoliert.

Charakterisierung des Endprodukts:

Mögliche Strukturen:



oder



farblose Kristalle
Fp.: 116-119°C

Aufgrund der gesammelten Daten ist eine genaue Strukturbestimmung noch nicht möglich.

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	63,26	8,59	7,03	398,73
gef.	62,35	8,38	7,01	398 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverh.
Ether	11,7; 25,8; 410(M)	16:2:3
Benzol	11,1; 17,9 —	3:1

Das N-H-Signal konnte wegen Signalverbreiterung im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht aufgefunden werden.

IR-Spektrum: 3312 cm^{-1} m (ν_{N-H})

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
398	20	$(M)^+$
383	1	$(M-Me)^+$
324	4	$(PhNSiMe_2C(SiMe_3)N-C_6H_4)^+$
310	3	$(PhNSiMe_2CSiMe_2NHC_6H_4)^+$
306	4	$(M-Me-Ph)^+$
295	2	$(PhNSiMeCSiMe_2NHC_6H_4)^+$
234	11	$(Me_2SiC(SiMe_3)NPh)^+$
232	5	$(NSiMe_2C(SiMe_2)N-C_6H_4)^+$

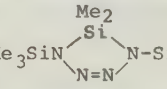
m/e	rel.Int.	Ion
218	8	$(Me_2SiCSiMe_2NC_6H_4)^+$
165	32	$(Me_3SiNHPh)^+$
160	7	$(Me_2SiCNC_6H_4)^+$
150	10	$(Me_2SiNHPh)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
280,6	280,72	$310^+ - 15 \rightarrow 295^+$	Me
205,0	204,84	$232^+ - 14 \rightarrow 218^+$	N
155,5	155,31	$306^+ - 88 \rightarrow 218^+$	Me_4Si
137,5	137,58	$398^+ - 164 \rightarrow 234^+$	Me_3SiNPh
136,5	136,36	$165^+ - 15 \rightarrow 150^+$	Me
68,5	68,40	$398^+ - 233 \rightarrow 165^+$	$Me_3SiSiMe_2CNC_6H_4$

Versuche 44 und 45: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen bzw. 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilylenotetrazen

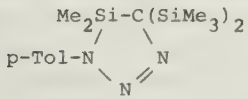
Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1,6 g (2,93 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Ether tropft man zunächst 1,78 ml (2,93 mmol) BuLi und anschließend 1,02 g (2,93 mmol) $(Me_3Si)_4N_4$ [161], gelöst in 10 ml Ether. Ein nach dem Auftauen gemessenen ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt das unveränderte Vorliegen von TST (δ = 0,19 ppm) und das "normale" Thermolysespektrum von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ (vgl.Versuch 21)

Ein analog durchgeführter Versuch mit  (vgl.[135]) führte ebenfalls zu keiner Reaktion des Silaethens mit der Azenbindung.

Versuch 46: Umsetzung von $(PhO)PhPO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit p-Tolylazid

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2,56 g (4,83 mmol) $(PhO)PhPO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 25 ml Ether werden unter Rühren zunächst 2,93 ml (4,83 mmol) BuLi und anschließend 0,61 ml (4,83 mmol) p-TolN_3 in 5 ml Ether getropft. Durch die in Tolylazid enthaltenen, dunklen Verunreinigungen ist die Lösung braun gefärbt. Bei etwa 5°C beginnt die Abscheidung des Lithiumdiphenylphosphonates. Ein nach Erreichen von RT gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si-Bereich die quantitative Bildung einer Substanz mit Signalen bei 9,8 Hz und 29,2 Hz im Verhältnis 3:1 an (Lsm.: Ether) Zur Aufarbeitung wird das Lsm. abgezogen, in 25 ml Pentan aufgenommen, der ND abgefrittet, auf ca. 10 ml eingeengt und mehrmals bei -78°C umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form von schönen, farblosen Kristallnadeln. Ausbeute: 1,1 g (3,15 mmol; 65% d.Th.)

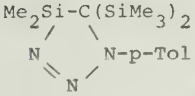
Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-p-tolyl-5-sila-1,2,3-triazolin:



farblose Kristalle (nadelförmig)

Fp.: 67°C (Zers.)

Anmerkung: Die Bildung eines Isomeren mit der Struktur:



kann u.a. durch die gebildeten Thermolyseprodukte (vgl.Versuch 95) ausgeschlossen werden.

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	54,95	8,93	12,02	349,72
gef.	52,24	8,85	12,09	349 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg.i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	9,8; 29,2; 138; 430	18:6:3:4
Benzol	9,3; 18,1; 126 —	6:2:1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
349	1	$(M)^+$
321	16	$(TolNSiMe_2C(SiMe_3)_2)^+$
306	19	$(TolNSiMe_2CSiMe_2SiMe_3)^+$
276	2	$(M-Me_3Si)^+$
248	32	$(TolNSiMe_2CSiMe_3)^+$
232	37	$(TolNSiCH_2CSiMe_3)^+$
230	1	$(NSiMe_2C(SiMe_3)_2)^+$
220	20	$(TolNSiH_2CSiMe_3)^+$
218	16	$(TolNSiMe_2CSiMe_2)^+$
172	51	$((Me_3Si)_2C=N)^+$
163	21	$(Tol-N=SiMe_2)^+$
149	32	$(TolSiMe_2)^+$
131	7	$(Me_5Si_2)^+$
91	3	$(Tol)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
295,5	295,25	$349^+ - 28 \rightarrow 321^+$	N_2
292,0	291,70	$321^+ - 15 \rightarrow 306^+$	Me
275,0	274,84	$306^+ - 16 \rightarrow 290^+$	MeH
191,5	191,60	$321^+ - 73 \rightarrow 248^+$	Me_3Si
176,0	176,23	$349^+ - 101 \rightarrow 248^+$	Me_3SiN_2
155,5	155,30	$306^+ - 88 \rightarrow 218^+$	Me_4Si
92,0	92,16	$321^+ - 149 \rightarrow 172^+$	$TolSiMe_2$
89,5	89,52	$248^+ - 99 \rightarrow 149^+$	$Me_3SiC\equiv N$

Versuch 47: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylsilylazid

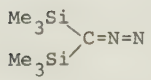
Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 5,86 g (10,74 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 50 ml Ether werden zunächst 6,51 ml (10,74 mmol) BuLi und anschließend 1,42 ml (10,74 mmol) Me_3SiN_3 in 10 ml Ether getropft. Beim Auftauen beginnt sich die gelbe Lösung unter Verblassen zu trüben. Ein nach einstündigem Rühren bei RT gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si-Bereich folgende Signale (Chem.shift in Hz gg. i-TMS, Ether):

Chem.shift	Flächenverhältn.	Zuordnung	%Ausbeute
9,6	7,4	$(Me_3Si)_2CN_2$	54
10,2;14,9;20,2	3,2;6,4;2,2	$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	46
12,7	0,4	Me_3SiOPh	6
11,7	0,4	n.b.	

Die ^{1}H-NMR-Integration gegen einen Standard ergab, daß die beiden Hauptprodukte quantitativ bezüglich entstandenem $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ gebildet wurden. Nach dem Abfritten des ND wird bis 20°C/RT das Lösungsmittel abkondensiert. Anschließend destilliert man über eine kleine Kolonne. Bei 64°C/25 Torr destilliert man eine blaßgrüne Flüssigkeit über, die sich als reines Bis(trimethylsilyl)-diazomethan erweist. Ausbeute: 600 mg (3,2 mmol;30% d.Th.)Das Fallenkondensat ist eine Mischung aus $(Me_3Si)_2CN_2$, Butylbromid und Me_3SiOPh. Letzteres wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch und massenspektroskopisch identifiziert (δ=0,21 ppm (Ether);0,16 ppm (Benzol) m/e=166).

Die nächste Fraktion, Kp.: 74°/ÖV besteht aus reinem Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl-trimethylsilyldiazomethan. Ausbeute: 1 g = 3,0 mmol (28% d.Th.) Der Vorlauf, der verworfen wurde, enthält ca. 90% $(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ und verschiedene Substanzen mit ^{1}H-NMR-Signalen bei 1,5 Hz; 11,2 Hz; 12,3 Hz und 13,1 Hz (in Pentan), von denen nur die Signale bei 1,5 Hz (u. 14,5 Hz, verdeckt) der Verbindung $(Me_2SiNSiMe_3)_2$, dem Dimeren des Silaimins $Me_2Si{=}NSiMe_3$ zugeordnet werden konnte (vgl.Versuch 48, sowie Charakterisierung in Versuch 98).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan[113]:



leicht grünliche Flüssigkeit

$Kp._{25}$: 64°C

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	45,10	9,73	15,03	186,42
gef.	45,63	9,88	15,07	186 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren: (Chem.shift in Hz gegen i-TMS):
Ether: 9,7; Benzol: 5,1

IR-Spektrum: 2040 cm^{-1} sst ($\nu_{as}CN_2$)

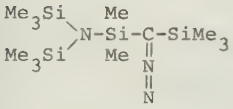
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
186	33	$(M)^+$
171	12	$(M-Me)^+$
143	100	$(Me_3SiCSiMe_2)^+$
115	5	$(Me_3SiCSiH_2)^+$
85	27	$(Me_3SiC)^+$
83	42	$(MeSiCN_2)^+$
73	99	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
134,5	134,21	$186^+ - 28 \rightarrow 158^+$	N_2
129,5	129,42	$158^+ - 15 \rightarrow 143^+$	Me
119,5	119,58	$171^+ - 28 \rightarrow 143^+$	N_2
92,5	92,48	$143^+ - 28 \rightarrow 115^+$	C_2H_4
37,3	37,26	$143^+ - 70 \rightarrow 73^+$	MeSi≡CMe

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl-trimethylsilyldiazomethan:



grünliche Flüssigkeit

Kp.: 74°/ÖV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	43,44	10,03	12,67	331,78
gef.	45,36	10,01	12,46	331 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	10,5; 15,5; 21,0	3:6:2
Benzol	7,1; 16,2; 18,8	3:6:2

IR-Spektrum: 2042 cm^{-1} sst ($\nu_{as}CN_2$)

UV-Spektrum: $\lambda_1$max = 249 nm ϵ_1 = 4300

$\lambda_2$max = 361 nm ϵ_2 = 25

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
331	22	$(M)^+$
316	7	$(M-Me)^+$
288	52	$((Me_3Si)_2NSiMe_2C{=}SiMe_2)^+$
258	6	$(M-Me_3Si)^+$
230	27	$(Me_3SiNSiMe_2CSiMe_3)^+$
228	7	$(Me_2SiNSiMeCN_2SiMe_3)^+$
218	26	$((Me_3Si)_2NSiMe_2)^+$
214	38	$(Me_3SiNSiMe_2CSiMeCH_2)^+$
202	51	$((Me_3Si)_2NSiCH_2)^+$
200	48	$(Me_3SiNSiMeCSiMe_2)^+$
188	14	$((Me_2Si)_3N)^+$
172	12	$(Me_3SiNSiMeCSiH_2)^+$
130	50	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$

m/e	rel.Int.	Ion
116	15	$(Me_2SiNHSiMe)^+$
100	28	$(MeSiNSiMe)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
250,5	250,59	$331^+ - 43 \rightarrow 288^+$	MeN=N
164,5	164,51	$316^+ - 88 \rightarrow 228^+$	Me_4Si
159,0	159,01	$288^+ - 74 \rightarrow 214^+$	Me_3SiH
148,0	147,92	$288^+ - 88 \rightarrow 200^+$	Me_4Si
98,2	98,26	$172^+ - 42 \rightarrow 130^+$	$CSiH_2$

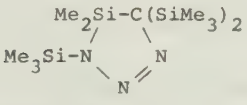
Als Verunreinigung trat ein Ion m/e = 349 auf, das nicht zuzuordnen war.

Anmerkungen zu Versuch 47:
Die Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylsilylazid wurde mehrmals durchgeführt. Das Verhältnis Spaltung: Umlagerung bewegte sich stets zwischen 54:46 und 47:53 (letzterer Wert bei Me_3SiN_3-Überschuß, vgl.Versuche 82,83). Die Veränderung des Lsm. (THF für Ether) zog keine Veränderung des Produktverhältnisses nach sich. Ein mit $(PhO)PhPO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ durchgeführter Versuch liefert gleiche Verhältnisse der Hauptprodukte. Bemerkenswert ist die gegenüber Versuch 47 in etwa verdoppelte Ausbeute an Me_3SiOPh. Eine Untersuchung des bei dieser Reaktion anfallenden unlöslichen Rückstandes bezüglich des Stickstoffgehaltes ergab 2,04%N (theoretischer Wert für $Me_2Si{=}NSiMe_3 \cdot (PhO)PhPO_2Li$=3,63%). Weitere Untersuchungen über die Art der Reaktion des bei der Triazolinspaltung gebildeten Iminosilans mit dem Phosphat bzw. Phosphonat wurden nicht angestellt.
Bei einem Überschuß an Me_3SiN_3 ließ sich das gebildete Iminosilan aber quantitativ abfangen (s.Versuche 82-84).
$Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ reagiert mit Me_3SiN_3 im Verlauf von 24 h quantitativ ab, während eine Vergleichsprobe ohne Silylazid in diesem Zeitraum nur zu 13% thermolysiert. Thermolysiert man $PhPO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart einer äquimolaren Menge an

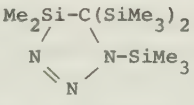
Me_3SiN_3 bei +60°, so beträgt das Verhältnis Spaltung:Umlagerung des Triazolins 76:24.

Versuch 48: Thermolyse von $p\text{-TolSO}_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylsilylazid mit gleichzeitiger Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messung

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 880 mg (1,88 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether/THF 1:1 werden zunächst 1,14 ml (1,88 mmol) BuLi und anschließend 0,25 ml (1,89 mmol) Me_3SiN_3 in 2 ml Ether getropft. Man läßt nun auf -60°C auftauen, wobei sich TosOLi abzuscheiden beginnt. Man läßt den ND absitzen und füllt eine Probe in ein gekühltes NMR-Röhrchen. Bei der anschließenden Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messung beobachtet man von -65°C bis -10°C drei peaks bei 7,1 Hz; 17,8 Hz und 21,1 Hz im Verhältnis 6:3:2, die 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin (I) zugeordnet werden können:



(I)



(II)

Die Struktur (II) kann u.a. aufgrund des Thermolyseverhaltens (s.u.) ausgeschlossen werden. Ab -5°C beginnt die Thermolyse der Verbindung, die zu folgenden Produkten führt (vgl. Versuch 47):

^{1}H-NMR-Spektrum bei RT (Chem.shift in Hz gg.i-TMS,Ether/THF):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
9,5	$(Me_3Si)_2CN_2$	55	47
1,2; (14,5)	$(Me_2SiNSiMe_3)_2$		98
10,1; 14,5; 19,7	$(Me_3Si)_2NSiMe_2CSiMe_3$ N_2	45	47

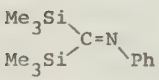
Die Identifizierung der gebildeten Substanzen erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch.

Versuch 49: Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit Nitrosobenzol

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2,58 g (4,73 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 40 ml Ether werden zunächst 2,87 ml (4,73 mmol) BuLi und anschließend, nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf -100°C, 506,6 mg (4,73 mmol) Nitrosobenzol in 10 ml THF getropft, wobei die Farbe von orangegelb nach intensiv zitronengelb umschlägt. Ein nach dem Auftauen gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale Ether/THF,i-TMS: -4,6 Hz (breit) 5,9 Hz; 13,6 Hz (breit) im Integrationsverhältnis 3:2:3.
Nach dem Abfritten des bei ca. 0°C entstandenen Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittels erhält man bei 85°C/stehendes ÖV eine orangefarbene Flüssigkeit, die als N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)-carbimid identifiziert wird.
Ausbeute: 950 mg (3,81 mmol; 81% d.Th.)
Der bräunlich gefärbte, viskose Rückstand wurde nicht weiter untersucht (möglich $(Me_2SiO)_n$).

Anmerkungen: 1) Bei einem modifizierten Ansatz wurden im Destillat 70°/HV neben $(Me_3Si)_2CNPh$ die polymeren Cyclosiloxane $(Me_2SiO)_{3;4}$ massenspektrometrisch nachgewiesen.
2) Bei der Reaktion von $TosOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit PhNO zeigte eine Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messung das Vorliegen von $(Me_3Si)_2CNPh$ bereits ab -65°C.

Charakterisierung von N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)carbimid:



orangefarbene Flüssigkeit
Kp.:70°C/ÖV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	62,58	9,29	5,61	249,51
gef.	63,50	9,59	5,83	249 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren (36°C):

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-5,0 br; 12,8 br; 410 (M)	9:9:5
Benzol	-4,9 br; 18,0 br -	1:1

Hochtemperatur ^{1}H-NMR-Spektren: Beide Silylsignale koaleszieren bei 64°C, k_c=20 cps; $\Delta G^{\ddagger}$(berechnet gemäß l.c.103) ≈ 17 kcal·mol^{-1}

IR-Spektrum: 1592 cm^{-1} m ($\nu_{C=N}$)

UV-Spektrum (Cyclohexan): $\lambda_1$max = 248 nm ϵ_1 = 8700
$\lambda_2$max = 403 nm ϵ_2 = 450

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
249	6	$(M)^+$
234	5	$(M-Me)^+$
176	42	$(Me_3SiC{=}NPh)^+$
172	29	$((Me_3Si)_2C{=}N)^+$
103	8	$(Ph{-}N{=}C)^+$
77	22	$(Ph)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabiler peak:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
119,0	118,81	$249^+ - 77 \longrightarrow 172^+$	Ph

Versuch 50: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Distickstoffmonoxid in Ether als Lösungsmittel

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1,08 g (1,98 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether werden 1,2 ml (1,98 mmol) BuLi getropft. Anschließend friert man mit N_2fl ein, evakuiert den Reaktionskolben und kondensiert aus einem Reservoir (ca. 400 ml/ 750 Torr ≈ 17,5 mmol, 8facher Überschuß) N_2O ein. Nach dem Einleiten von Stickstoff bis Atmosphärendruck läßt man das Reaktionsge-

misch auftauen. Etwa 1/2 h nach Erreichen von RT fällt Lithiumdiphenylphosphat aus.

^{1}H-NMR-Spektrum der leicht gelblichen Lösung (Hz;i-TMS;Ether):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
10,2	$(Me_3Si)_2CN_2$	95	47
5,8	$(Me_2SiO)_n$ n ⩾3		s.u.
6,8; (10,5); 13,7	$Me_3SiOSiMe_2\underset{N_2}{C}SiMe_3$	5	51

Die massenspektrometrische Untersuchung des Reaktionsgemischs ergab folgende Cyclopolysiloxane (70 eV; RT, p ≈ $2x10^{-6}$ Torr):

m/e	Fragment	Molekül
207	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_3$
281	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_4$
355	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_5$
425	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_6$

Versuch 51: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart Distickstoffmonoxid in Ether/Tetrahydrofuran 2:1

Ansatzgröße: 660 mg (1,21 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$; 0,73 ml BuLi ca. 10facher Überschuß N_2O. Durchführung analog Versuch 50.

Laut ^{1}H-NMR-Spektrum haben sich folgende Substanzen gebildet:

Substanz	%Ausbeute	Charakt.s.Versuch
$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$	16	18
$Me_3SiOSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	41	s.u.
$(Me_3Si)_2CN_2(+(Me_2SiO)_n)$	43	47

Zur Aufarbeitung destilliert man nach Abziehen des Lösungsmittels bei 100°C/10 Torr das gesamte Bis(trimethylsilyl)diazomethan (s. Versuch 47), das bereits 30% $Me_3SiOSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ enthält. Die Fraktion 100°C/5 Torr enthält reines Trimethylsiloxy-dimethylsilyltrimethylsilyldiazomethan. Das im Rückstand befindliche Disilacyc-

lobutan wurde nicht isoliert (Charakterisierung s.Versuch 18).

Anmerkung: Bei der Thermolyse von $TosOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ bzw. $BrSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von N_2O entsteht das Oxysilyldiazomethan in 15 bzw. 17% Ausbeute. Bis(trimethylsilyl)diazomethan wurde nicht gebildet. Bei langsamer Thermolyse (-78°C/24 h) läßt sich die Ausbeute auf 30% steigern. Eine Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messung erbrachte keinen Hinweis auf intermediär vorliegendes Oxadiazolin.

Charakterisierung von Trimethylsiloxy-dimethylsilyl-trimethylsilyldiazomethan:

$Me_3Si\text{-}O\text{-}SiMe_2\text{-}C(=N^+=N^-)\text{-}SiMe_3$ schwach grünliche Flüssigkeit

Kp.: 90-100°C/5 Torr

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	41,48	9,28	10,75	260,58
gef.	42,83	9,27	8,86	260 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	6,0; 10,5; 13,6	3:3:2
Benzol	6,9; 8,1; 12,9	3:3:2

IR-Spektrum: 2049 cm^{-1} sst ($\nu_{as}CN_2$)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
260	20	$(M)^+$
245	13	$(M\text{-}Me)^+$
232	4	$(Me_3SiOSiMe_2CSiMe_3)^+$
217	40	$(Me_2SiOSiMe_2CSiMe_3)^+$
189	20	$(H_2SiOSiMe_2CSiMe_3)^+$
187	8	$(M\text{-}Me_3Si)^+$
159	13	$(Me_2SiOCSiMe_3)^+$

m/e	rel.Int.	Ion
147	76	$(Me_3SiOSiMe_2)^+$
143	71	$(Me_3SiCSiMe_2)^+$
133	63	$(Me_2SiOSiMe_2H)^+$
129	17	$(Me_3Si_2CO)^+$
117	12	$(Me_2SiOSiMe)^+$
85	10	$(Me_3SiC)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
207,0	207,01	$260^+ - 28 \rightarrow 232^+$	N_2
181,0	181,11	$260^+ - 43 \rightarrow 217^+$	MeN=N
164,5	164,61	$217^+ - 28 \rightarrow 189^+$	C_2H_4
111,2	111,25	$159^+ - 26 \rightarrow 133^+$	C_2H_2
109,0	108,97	$232^+ - 73 \rightarrow 159^+$	Me_3Si
108,0	108,19	$189^+ - 46 \rightarrow 143^+$	$H_2Si=O$
94,9	94,23	$217^+ - 74 \rightarrow 143^+$	$Me_2Si=O$
89,0	88,99	$187^+ - 58 \rightarrow 129^+$	Me_2N_2
45,5	45,44	$159^+ - 74 \rightarrow 85^+$	$Me_2Si=O$
36,3	36,25	$147^+ - 74 \rightarrow 73^+$	$Me_2Si=O$

Als Verunreinigung sind im MS die Ionen m/e = 275 und m/e = 291 zu beobachten (vgl.Versuch 25).

Versuch 52: Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit Sauerstoff

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 800 mg (1,47 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 25 ml Pentan werden 0,89 ml (1,47 mmol) BuLi getropft. Dann läßt man auf -20°C kommen und leitet langsam trockenen Sauerstoff ein, wobei die gelbe Farbe der Lösung nach leicht rötlich umschlägt, gleichzeitig beginnt $(PhO)_2PO_2Li$ auszufallen. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum ist eine Vielzahl von Substanzen entstanden. Das Auftreten von Hexamethyldisiloxan deutet auf oxidative Spaltung der C-Si-Bindungen hin, deshalb wurden keine weiteren Untersuchungen mehr angestellt.

Anmerkung: Die Reaktion von O_2 mit $TosOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ bei -100°C führt ebenfalls zu einer Vielzahl nicht weiter untersuchter Produkte.

Versuch 53: Thermolyse von $(PhO)_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Diphenylphosphorsäure-trimethylsilylester

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 460 mg (0,84 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether werden zunächst 0,51 mmol (0,84 mmol) BuLi und anschließend 271 mg (0,84 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_3$* in 3 ml Ether getropft. Danach läßt man auftauen, wobei sich die Lösung ab ca. 0°C zu trüben beginnt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum haben sich fast quantitativ (3% Disilacyclobutan) 2 isomere Verbindungen in Ausbeuten von 82 und 15% gebildet. Ein ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt 2 Signale bei +26.0 und -20,8 ppm (85% H_3PO_4, extern). Zur Aufarbeitung wird $(PhO)_2PO_2Li$ abgefrittet und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält das Gemisch in Form eines leicht bräunlich gefärbten, viskosen Öls. Eine Trennung wurde aufgrund der geringen Substanzmenge nicht versucht.

Mischanalyse des Isomerengemischs:

$C_{24}H_{43}O_4PSi_3$	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	53,49	8,04	538,89
gef.	52,58	7,97	538 (MS)

Die Struktur der beiden Isomeren kann leicht aus den ^{1}H-NMR, bzw. ^{31}P-NMR-Spektren gefolgert werden:

---

* $(PhO)_2PO_2SiMe_3$ ist leicht aus $(PhO)_2PO_2Ag$ und Me_3SiCl darzustellen.

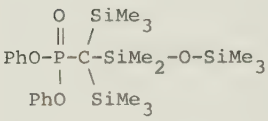
Charakterisierung:

$(PhO)_2PO_2SiMe_3$ farbloses Öl

Analysen:	%C	%H
ber.	55,89	5,94
gef.	56,28	6,09

^{1}H-NMR-Spektren(Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg. i-TMS(Lsm.)): (Ether): 14,6; (Bz): 8,9

a.) Charakterisierung von Trimethylsiloxydimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methylphosphonsäurediphenylester (82% Ausbeute):



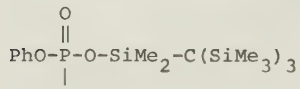
^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	9,9; 27,6; 33,9; 415(M)	9:18:6:10
Benzol	8,5; 33,2; 40,2 -	3:6:2

^{31}P-NMR-Spektrum: δ^{31}P (gegen 85% H_3PO_4): +26,0 ppm (Tieffeld)

Vergleichssubstanz: $(PhO)_2P(O)CH_3$ δ=22,0 (23,5) ppm

b.) Charakterisierung von Diphenylphosphorsäure-dimethyl-tris(trimethylsilyl)methylsilylester (15% Ausbeute):



^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	18,1; 36,3; 415 (M)	27:6:10
Benzol	18,7; 41,9 -	9:2

^{31}P-NMR-Spektrum: δ^{31}P (gegen 85% H_3PO_4): -20.8 ppm

Vergleichssubstanz $(PhO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OPh)_2$: δ = -23,3 ppm (Hochfeld)

Anmerkung: Es ist leider nicht möglich, die Substanz (b) aus $(PhO)_2PO_2Ag$ und $ClSiMe_2C(SiMe_3)_3$ authentisch herzustellen (keine Reaktion nach 100 h reflux in Bu_2O).

Versuch 54: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Triphenylphosphat

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 470 mg (0,86 mmol) $(PhO)_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether tropft man zunächst 0,52 ml (0,86 mmol) BuLi und anschließend 280 mg (0,86 mmol) $(PhO)_3PO$ in 5 ml Ether. Das nach Erreichen von RT gemessene ^{1}H-NMR-Spektrum weist im Me_3Si-Bereich (Ether)Signale bei 2,6 Hz; 9,2 Hz; 12,1 Hz; 15,4 Hz; 18,5 Hz; 19,2 Hz; 27,7 Hz und 32,7 Hz auf. Davon können nur die Signale bei 12,1 Hz und 18,5 Hz (Flächenverhältnis 3:1; insgesamt ca. 15% der Protonen)der bekannten Verbindung $PhOSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ (vgl.Versuch 8) zugeordnet werden. Bei längerem Stehen verändert sich das ^{1}H-NMR-Spektrum weiter (Verschwinden des peaks bei 27,7 Hz, Größerwerden des Signals bei 2,6 Hz). Durch verschiedene Trennoperationen konnte keine der unbekannten Substanzen isoliert werden.

Versuch 55: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 640 mg (1,17 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether werden zunächst 0,71 ml (1,17 mmol) BuLi und anschließend 1,5 ml (11,92 mmol, 9facher Überschuß) Me_3SiCl getropft. Man läßt langsam auftauen, wobei sich bei RT langsam ein feiner ND ausbildet, in dem Chlorid später qualitiv nachgewiesen wird. Nach dem Abkondensieren des überschüssigen Chlorsilans mißt man folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum (Ether, Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gegen i-TMS):

Chem.shift	Zuordnung	% Ausbeute	Charakt.s.Vers.
9,2;27,5;33,8	$(PhO)_2P(O)C(SiMe_3)_2SiMe_2OSiMe_3$	54	53
11,0;30.0	$ClSiMe_2C(SiMe_3)H$	6	56
14,3	$(PhO)_2PO_2SiMe_3$	-	53
15,6;32,9	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2)_2$	25	18
18,1; 36,1	$(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_3$	10	53
19,4; 37,6	$(Me_3Si)_3CSiMe_2Cl$	5	56

Anmerkungen: 1) die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Silaethenfolgeprodukte. Die Identifizierung der Produkte erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch.
2) Bei der Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart eines einfachen bzw. doppelten Überschusses an Me_3SiCl beträgt das Verhältnis $(PhO)_2P(O)C(SiMe_3)_2SiMe_2OSiMe_3$ zu $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_3$ 22:1 bzw. 7:1. Das Silaethen-Insertionsprodukt in Me_3SiCl, $(Me_3Si)_3CSiMe_2Cl$, konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch 56: Thermolyse von $TosOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 280 mg (0,6 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 4 ml Ether/THF 1:1 werden 0,36 ml (0,6 ml) BuLi und anschließend 1,5 ml (11,92 mmol; ca. 19facher Überschuß) Me_3SiCl getropft. Beim Auftauen beginnt sich die farblose Lösung ab -60°C zu trüben. Nach dem Auftauen auf RT und dem Abziehen von überschüssigem Me_3SiCl sind im ^{1}H-NMR-Spektrum folgende Signale zu beobachten (Chem.shift in Hz gg. i-TMS,Ether/THF,Me_3Si-Bereich):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute
11,5; 30,0	$ClSiMe_2C(SiMe_3)_2H$	4
15,6; 33,3	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2)_2$	71
18,6; 38,0	$ClSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$	18
19,8	$TosOSiMe_3$	
19,9; 38,5	$ClSiMe_2C(SiMe_3)_3$	7

Nach dem Abfritten des Lithiumtoluolsulfonats und dem Abziehen alles Flüchtigen destilliert man bis 90°C/st.ÖV 2 Tropfen eines farblosen Öls, des massenspektrometrisch als $ClSiMe_2C(SiMe_3)_2H$ identifiziert wird. Es ist durch Reaktion des im Me_3SiCl enthaltenen HCl mit den Lithiumsalz gebildet worden.
Die nächste Fraktion, Sbp.100°/HV, besteht aus farblosen Kristallen, die zu 70% aus $ClSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ und zu 30% aus $ClSiMe_2C(SiMe_3)_3$ bestehen.

Die Identifizierung der Substanzen erfolgt massenspektrometrisch, im Falle von $ClSiMe_2C(SiMe_3)_3$ zusätzlich durch ^{1}H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe. Im kristallinen Rückstand befinden sich Disilacyclobutan (Charakt.s.Versuch 18) und p-Toluolsulfonsäuretrimethylsilylester, die durch ^{1}H-NMR-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden. Letzterer entsteht bei der Reaktion von $p\text{-TolSO}_3Ag$ mit Me_3SiCl.

Charakterisierung der gebildeten Substanzen:

a) Von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethylchlorsilan*:

$Me_2Si(Cl)-C(H)(SiMe_3)_2$ farblose Kristalle

Fp.: 35°C

Kp.: 70°/ÖV

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	42,71	9,96	252,57 (^{35}Cl)
gef.	42,85	9,57	252 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg. i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-19,6; 11,1; 30,0	1:18:6
Benzol	-27,3; 8,4; 24,6	1:18:6

* entsteht quantitativ bei der Umsetzung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ mit etherischer HCl bei ca. -30°C.

b) Von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylchlorsilan:

$Me_2Si(Cl)-C(Br)(SiMe_3)_2$ Farblose Kristalle

Fp.: n.b.[71]

Sbp.: 90°/HV

Mol.-Gew.: ber.: 330,56 (^{35}Cl,^{79}Br) gef.: 330 (MS)

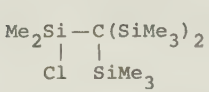
Massenspektrum (70 eV): Basepeak m/e = 222 (vgl.C.2.3.3.)

Dazugehöriger Zerfall: $330^+ - 108 \rightarrow 222^+$; $m^* = 149,34$ (elim.:Me_3SiCl)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	18,6; 37,8	3:1
Benzol	15,6; 32,2	3:1

c) Von Tris(trimethylsilyl)methyl-dimethylchlorsilan*:



farblose Kristalle

Fp.: > 270°C

Sbp.: 90°C/HV

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	44,32	10,23	324,75 (^{35}Cl)
gef.	43,59	10,31	324 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	19,7; 38,3	9:2
Benzol	17,1; 34,0	9:2

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion	Cl-Muster
309	100	$(M\text{-}Me)^+$	1 Cl
293	2	$(H_2CSi(SiMe_3)_2CSiMe_2Cl)^+$	1 Cl
221	15	$(MeSi(SiMe_3)CSiMe_2Cl)^+$	1 Cl
216	3	$(Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2)^+$	
201	30	$(MeSi{=}C(SiMe_3)_2)^+$	
185	10	$(H_2CSi(SiMe_3)CSiMe_2)^+$	
129	6	$(Me_2SiCSiMe_2H)^+$	
113	5	$(MeSiCSiMe)^+$	
83	4	$(Me_2SiC_2H)^+$	
73	67	$(Me_3Si)^+$	

---

* $(Me_3Si)_3CSiMe_2Cl$ entsteht in hoher Ausbeute beim Umsatz von $(Me_3Si)_3CLi$ mit Me_2SiCl_2[41]

Metastabile peaks:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
158,0	158,06	$309^+ - 88 \longrightarrow 221^+$	Me_4Si
130,9	130,74	$309^+ - 108 \longrightarrow 201^+$	Me_3SiCl
117,0	116,81	$293^+ - 108 \longrightarrow 185^+$	Me_3SiCl

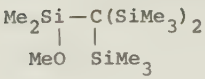
Anmerkung zu Versuch 56: In einem unabhängigen Versuch wurde gezeigt, daß bei Raumtemperatur langsam folgende Reaktion abläuft: $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2 + Me_3SiCl \longrightarrow TosOSiMe_3 + ClSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$

Versuch 57: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylmethoxysilan

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 390 mg (0,71 mmol) $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether tropft man zunächst 0,43 ml (0,71 mmol) BuLi und anschließend 1,7 ml (0,73 mmol) einer 0,43 molaren etherischen $MeOSiMe_3$-Lösung. Nach dem Auftauen auf RT zeigt ein ^{1}H-NMR-Spektrum neben überschüssigem Me_3SiOMe die 25prozentige Bildung von Dimethyl-tris(trimethylsilyl)methylmethoxysilan neben 6% Disilacyclobutan und insgesamt 69% unbekannter Produkte, die breite Signale zwischen 6 und 13 Hz (in Ether) aufweisen. (Ausbeutebestimmung durch ^{1}H-NMR-Integration gegen CH_2Cl_2 als internem Standard) Nach dem Abfritten des Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittels sublimieren bei 90°C/UV farblose Kristalle, die durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig Ether chemisch rein erhalten werden. Ausbeute: 45 mg (0,14 mmol; 20% d.Th.)

Anmerkungen: 1) Auch durch großen Überschuß an Me_3SiOMe kann die Ausbeute an Einschiebungsprodukt nur auf etwa 50% gesteigert werden. 2) Bei der Thermolyse von $TosOSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart eines 18fachen Überschusses an Me_3SiOMe entstehen Disilacyclobutan und Einschiebungsprodukt im Verhältnis 4:1. 3) $(Me_3Si)_3CSiMe_2Cl$ setzt sich nicht mit NaOMe in siedendem THF unter Bildung von $(Me_3Si)_3CSiMe_2OMe$ um (vgl. dazu[41]).

Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)methyl-dimethyl-methoxysilan (vgl.Versuch 5):



farblose Kristalle

Fp. >270°C

Sbp. 90°C/HV

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	48,67	11,31	320,78
gef.	48,29	11,15	320 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	15,0; 17,3; -	9:2
Benzol	15,3; 18,2; 190	2:9:1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
320	< 1	$(M)^+$
305	100	$(M\text{-}Me)^+$
289	3	$(H_2SiC(SiMe_3)_2CSiMe_2OMe)^+$
217	12	$((SiMe_2)_2CSiMe_2OMe)^+$
216	2	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2)^+$
201	14	$(Me_3SiC(SiMe_2)_2)^+$
187	11	$((Me_2Si)_2CSiMe_2H)^+$
185	5	$(H_2CSiCSiMe_2SiMe_3)^+$
171	3	$((Me_2Si)_2CSiMe)^+$
129	8	$(Me_2SiCSiOMe)^+$ oder $(Me_2SiCSiMe_2H)^+$
113	3	$(MeSiCSiMe_2)^+$
89	7	$(Me_2SiOMe)^+$
73	42	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
244,5	244,36	$305^+ - 32 \rightarrow 273^+$	CH_3OH
161,2	161,15	$217^+ - 30 \rightarrow 187^+$	$H_2C{=}O$

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
132,5	132,46	$305^+ - 104 \rightarrow 201^+$	Me_3SiOMe
39,1	39,11	$89^+ - 30 \rightarrow 59^+$	$H_2C{=}O$

Versuche 58-60: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Trimethylsilyl-dimethylamin bzw. Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethylcyclotrisiloxan

Durchführung: Zu je 1 Moläquivalent $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ - dargestellt aus der Bromverbindung und Butyllithium - werden bei -78°C 10 Moläquivalente "Abfänger" in etherischer Lösung getropft und das Reaktionsgemisch auf RT gebracht. In keinem Fall ist ^{1}H-NMR-spektroskopisch bzw. massenspektrometrisch ein Einschiebungsprodukt in die Si-N- bzw. Si-O-Bindung nachzuweisen.

Anmerkung: Bei 157° erfolgt die "Einschiebung" in Me_3SiNMe_2 in brauchbarer Ausbeute (vgl.Versuch 71)

Versuche 61-67: Tabellarische Zusammenfassung der Konkurrenzversuche

Durchführung: Zur kalten Generatorlösung werden die Abfänger gemeinsam in etherischer Lösung zugetropft. Nach dem Auftauen auf RT werden die Ausbeuten durch ^{1}H-NMR-Integration bestimmt.

Abkürzungen: $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li \triangleq (PhO)_2PO_2$
$p\text{-}TolSO_3SiMe_2C(SiMe_3)_2Li \triangleq TosO$

Anmerkungen: 1) In allen Versuchen waren gleiche Bedingungen gegeben (Konzentration, Auftaugeschwindigkeit). 2) Bei Versuch 61 werden neben den Abfangprodukten (60%) noch 20% $[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$ sowie 20% unbekannter Produkte (vgl.Versuch 57) gebildet.

Vers.	Generator	Fänger A	Fänger B	MolA:MolB	% A-Rkt.	% B-Rkt.	Reaktivität A : B	Einzelvers.Nr A	Einzelvers.Nr B
61	$(PhO)_2PO_2$		$MeOSiMe_3$	1:1	35	65	1:1,8	27	57
62	$(PhO)_2PO_2$		PhN=NPh	10:1	33	67	1:20	27	43
63	$(PhO)_2PO_2$	$Ph_2CNSiMe_3$	PhN=NPh	1:1	21	79	1:3,7	34	43
64	$(PhO)_2PO_2$	PhNNPh	$Me_3SiN=NSiMe_3$	3:1	33	67	1:6	43	42
65	$(PhO)_2PO_2$	$Me_3SiN=NSiMe_3$	Me_3SiN_3	10:1	~0	~100	sehr klein	42	47
66	TosO	Me_3SiN_3	Ph_2CO	1:1	35	65	1:1.8	47	38
67	$(PhO)_2PO_2$	Ph_2CO	PhN_3	1:1	~0	~100	sehr klein	38	46

Versuch 68: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts (Silaazetidin) $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$

75 mg (0,16 mmol) Silaazetidin (vgl.Versuch 35), gelöst in 0,5 ml Ether werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen zunächst 105 min. auf 145°C erhitzt, wobei die anfangs farblose Lösung hellgelb wird. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum ist das Edukt zu 38% thermolysiert, und zwar etwa 75% zu $[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$ und $Ph_2C=NSiMe_3$ und etwa 25% zu $(Me_3Si)_3CSiMe_2N=CPh_2$.
Zur Vervollständigung der Thermolyse erhitzt man weitere 15 h auf 169°C. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg. i-TMS,Ether) liegen folgende Produktausbeuten vor:

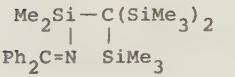
Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
-2,1	$Me_3SiN=CPh_2$	51	85
15,3; 32,6	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$		18
-0,4; 18,5	$(Me_3Si)_3CSiMe_2N=CPh_2$	49	69

Die nicht isolierten Produkte wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert.

Versuch 69: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts (Silaazetidin) $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ in Gegenwart von N-Trimethylsilyldiphenylcarbimid

90 mg (0,192 mmol) Silaazetidin und 190 mg (0,75 mmol) $Me_3SiN=CPh_2$, gelöst in 0,5 ml Ether, werden im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 3 h auf 168°C erhitzt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum hat sich praktisch quantitativ (97%) das "Einschiebungsprodukt" N-Tris(trimethylsilyl)dimethylsilyldiphenylcarbimid gebildet. 3% Ausbeute entfallen auf Disilacyclobutan (vgl.Versuch 18). Nach dem Abdestillieren von überschüssigem $Me_3SiN=CPh_2$ (vgl.Versuch 85) erhält man ein alsbald kristallisierendes, gelbes Öl. Wegen der geringen Substanzmenge konnte die Substanz noch nicht analysenrein erhalten werden (s.u.).

Charakterisierung von N-Tris(trimethylsilyl)methyl-dimethylsilylbenzophenonimin:



gelbe Kristalle

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	63,89	9,22	2,98	469,96
gef.	67,75	9,24	3,44	469 (MS)

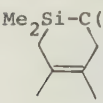
^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg. i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-0,5; 18,9; 442 (M)	6:27:10
Benzol	5,9; 24,1 -	2:9

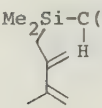
IR-Spektrum: 1642 cm^{-1} sst ($\nu_{C=N}$)

Versuch 70: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts (Silaazetidin) $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

26,7 mg (0,057 mmol) Silaazetidin werden zusammen mit 0,2 ml (0,88 mmol; ca. 50% Überschuß) einer 0,44 molaren etherischen Dimethylbutadienlösung und etwa 0,5 ml Ether in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2 h auf 155°C erhitzt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum erfolgte quantitative Reaktion des gebildeten Silaethens mit Dimethylbutadien.
Ausbeute (^{1}H-NMR-spektroskopisch):



78%



22%

ausführliche Charakterisierung vgl.Vers.25

$Ph_2C=NSiMe_3$ 100% Charakterisierung vgl.Versuch 85

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch.

Anmerkung: Die Thermolyse in Gegenwart eines 50-prozentigen Überschusses von Dimethylbutadien in THF als Lösungsmittel bei 155°C führt ebenfalls quantitativ zu Silacyclohexen und En-Produkt im gleichen Produktverhältnis (vgl.Versuch 30).

Versuch 71: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts (Silaazetidin) $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ in Gegenwart von Trimethylsilyl-dimethylamin

45,1 mg (0,096 mmol) Silaazetidin werden mit 34,1 mg (0,292 mmol; 2-facher Überschuß) Me_3SiNMe_2 in 0,5 ml Ether in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 3 h auf 157°C erhitzt.
Laut ^{1}H-NMR-Spektrum haben sich folgende Produkte gebildet (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz,Ether):

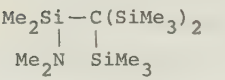
Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakter.s.Vers.Nr.
16,1; 21,6	$(Me_3Si)_3CSiMe_2NMe_2$	74	s.u.
19,1;(0,5)	$(Me_3Si)_3CSiMe_2N=CPh_2$	12	69
(15,6);32,9	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$	4	18
6,8	n.b.	10	
-2,3	$Me_3SiN=CPh_2$	90	85

Verdeckte Signale sind eingeklammert

Zur Aufarbeitung wird überschüssiges Silylamin abgezogen und das entstandene Dimethyl-tris(trimethylsilyl)methylsilyl-dimethylamin massen- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Auf Trennoperationen wurde wegen der geringen Substanzmenge verzichtet.

Anmerkung: Etwa 10% der Silaethen-Folgeprodukte entfallen auf ein unbekanntes Produkt das möglicherweise u.a. das Additionsprodukt von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und Me_3SiOH ist. Letzteres könnte durch Hydrolyse von Me_3SiNMe_2 beim Abfüllen der Probe entstanden sein.

Charakterisierung von Tris(trimethylsilylmethyl-dimethylsilyl-dimethylamin:



(wahrscheinlich farblose Kristalle)

Mol.-Gew. ber./gef.: 333,83/333(MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	15,9; 21,4; 151	9:2:2
Benzol	17,7; 21,4; 146	9:2:2

Versuch 72: Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ (Silaazetidin) in Gegenwart von Hexamethyldisiloxan

39,4 mg (0,084 mmol) Silaazetidin werden mit 0,045 ml (0,21 mmol; 150% Überschuß) $Me_3SiOSiMe_3$ in 0,5 ml Ether in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 15 h auf 157°C erhitzt (nach 51 min 60% Thermolyse). Nach dem Abziehen des Siloxans erhält man folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz, Ether):

Chem.shift	Flächenverh.	Zuordnung	Charakt.s.Vers.
15,6; 33.0	12,2; 4,1	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$	18
-0.3; 18,8	10,2; 2,3	$(Me_3Si)_3CSiMe_2N=CPh_2$	69
-2,2	6,8	$Me_3SiN=CPh_2$	85

Daneben treten noch Signale zwischen 5 Hz und 14 Hz auf (ca. 10% d.Protonen). Ein Massenspektrum zeigt u.a. das Auftreten von m/e = 435 $(M-Me)^+$ von $HC(SiMe_3)_2SiMe_2{}_2O$ (vgl.Versuch 12) und m/e = 291, evtl. $(M-Me)^+$ von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Me_3SiOH$ (vgl.Versuch 25). Ein Reaktionsprodukt zwischen dem Silaethen und Hexamethyldisiloxan konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch 73: Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ (Silaazetidin) in Gegenwart von Nitrosobenzol

34 mg (0,072 mmol) Silaazetidin werden mit 0,39 ml (0,072 mmol) einer 0,185 molaren etherischen Nitrosobenzollösung in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 30 min auf 157°C erhitzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der orange gefärbten Lösung zeigt:

50% Bildung von $Ph_2C=NSiMe_3$

15% (relativ 30%) Bildung von $(Me_3Si)_2C=NPh$

Daneben sind Signale bei 3,8 Hz, 6,3 Hz, 7,8 Hz, 10,8 Hz, 19,9 Hz und 21,1 Hz (in Ether) zu beobachten, die nicht zugeordnet werden konnten. Eine weitere Aufklärung wurde wegen der geringen Ansatzgröße nicht durchgeführt.

Versuch 74: Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ in Gegenwart von Trimethylsilylazid

44,1 mg (0,094 mmol) Silaazetidin werden zusammen mit 0.025 ml (0,188 mmol, 100% Überschuß) Me_3SiN_3 in 0,5 ml Ether im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 157°C erhitzt. Nach 27 min ist die Thermolyse vollständig. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum hat das Silaethen quantitativ mit Silylazid zum Silyltriazolin (vgl.Versuche 47, 48, 80) reagiert, welches bei dieser Temperatur sofort thermolysiert (Umlagerung: Spaltung 11:89). Laut ^{1}H-NMR-Spektrum haben 63% des gebildeten Iminosilans mit Me_3SiN_3 reagiert (Produkte s. Versuche 80,81,99). Die Reaktion wurde nicht weiter untersucht.

Versuch 75: Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ (Silaazetidin) in Gegenwart von N-Phenyl-bis(trimethylsilyl)carbimid

41,9 mg (0,089 mmol) Silaazetidin wurden zusammen mit 88,8 mg (0,357 mmol, 3-facher Überschuß) $(Me_3Si)_2C=NPh$ (s.Versuch 49) in 0,5 ml Ether in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 1 h auf 157°C erhitzt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum der gelben Lösung ist $Ph_2C=NSiMe_3$ praktisch quantitativ entstanden, daneben noch eine Reihe von z.T. breiten Signalen, die nicht zugeordnet werden konnten. Bei einer massenspektrometrischen Untersuchung wurde kein Tetrakis(trimethylsilyl)ethylen gefunden.

Versuche 76-78 Tabellarische Zusammenfassung der Konkurrenzversuche mit dem farblosen Cycloaddukt $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ als Silaethenquelle

Durchführung: Die Fänger werden zusammen mit 1 Moläquivalent Silaazetidin in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 1 h auf 157°C erhitzt. Die Ausbeutebestimmung erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch.

Vers. Nr.	Fänger A	Fänger B	Moläquivalent A:B	A-Reakt. (%)	B-Reakt. (%)	Einzelversuche A	Einzelversuche B
76	Me_3SiOMe		1:1	17	83	57	27
77	Me_3SiOMe	Me_3SiCl	1,2:1	~100	~0	57	56
78	Me_3SiNMe_2	Me_3SiCl	1,4:1,6	67*	~0	71	56

*Hier treten noch Dimerisierung und Einschiebung des Silaethens in $Ph_2C=NSiMe_3$ (vgl.Versuche 69,71) ein.

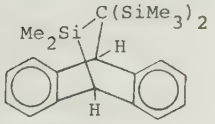
Versuch 79: Thermolyse des Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ (Silaazetidin) in Gegenwart von Anthracen

57,8 mg (0,123 mmol) und 22,6 mg (0,126 mmol, geringer Überschuß) Anthracen, gelöst in 0,7 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2 h auf 157°C erhitzt.
Laut ^{1}H-NMR-Spektrum haben sich folgende Produkte gebildet (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz, Benzol)

Chem. shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
-4,3; 6,2	$Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot$Anthracen	78	s.u.
5,2; 25,8	$(Me_3Si)_3CSiMe_2N=CPh_2$	6	69
8,5	$Me_3SiN=CPh_2$	94 (=78+16)	85
17,7; 30.0	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$	16	18

Nach Abziehen des Lösungsmittels und des entstandenen $Me_3SiN=CPh_2$ blieb eine farblose kristalline Substanz zurück, in der das Vorliegen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot$Anthracen ^{1}H-NMR- und massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden konnte. (Wegen der geringen Substanzmenge wurde keine Isolierung versucht).

Charakterisierung von 9,10-Dihydro-9,10-[11,11-dimethyl-12,12-bis(trimethylsilyl)-11-silaethano]anthracen:



farblose Kristalle

Mol.-Gew. ber./gef.: 394,79/394(MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-8,5; 6,1; 224; 277; 435(M)	18:6:1:1:8
Benzol	-4,9; 5,8; 213; 276 -	18:6:1:1

Versuch 80: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)--5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Trimethylsilylazid bei -5°C

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 346 mg (0,74 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 7 ml Ether/THF 2:1 werden zunächst 0,45 ml (0,74 mmol) BuLi und anschließend 0,15 ml (1,13 mmol; 153%) Me_3SiN_3 in 2 ml Ether getropft. Im Zuge des Auftauens beginnt sich die farblose Lösung bei ca. -60°C unter Abscheidung von TosOLi zu trüben.
Ein bei RT gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die Bildung folgender Substanzen (Chem.shift in Hz gegen i-TMS in Ether/THF):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
9,9	$(Me_3Si)_2CN_2$	52	47
10,6; 15,6; 21,2	$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	48	47
15,0; 22,6	$(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$	52 (100)*	s.u.

*Bezogen auf gebildetes $Me_2Si{=}NSiMe_3$

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch in 2 Lösungsmitteln.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilylazid[135]:

$Me_3Si-N(SiMe_3)-SiMe_2-N=N=N$ farbloses Öl

$Kp._{Lit.}$: 50-52°C/HV

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	15,2; 22,7	3:1
Benzol	11,8; 13,8	3:1

IR-Spektrum: 2142 cm^{-1} (ν_{asN_3})

Anmerkung: Bei Verwendung eines zweifachen Überschusses an Me_3SiN_3 bleibt das Verhältnis Spaltung:Umlagerung nahezu unverändert (50:50).

Versuch 81: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)--5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Trimethylsilylazid bei 88°C

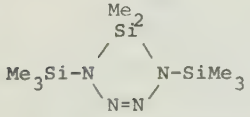
440 mg (1,0 mmol) $Ph_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ - dargestellt s.Versuch 23 - werden in 2 ml (15,12 mmol, großer Überschuß) Me_3SiN_3 gelöst und in einem abgeschmolzenen Rohr 2 h auf 88°C erhitzt, wobei ein voluminöser ND von Ph_2PO_2Li entsteht. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, überschüssiges Me_3SiN_3 abkondensiert und in Benzol aufgenommen. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (Chem.shift in Hz gg. i-TMS, Benzol):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers./Lit.
5,3	$(Me_3Si)_2CN_2$	55	47
7,4; 17,4; 18,9	$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	45	47
11,7; 13,5	$(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$	44 (80)*	l.c.135
8,3; 14,5	cyclisches cis-Tetrazen	11 (20)*	l.c.135

*Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Abfangprodukte des Iminosilans

Nach dem Abdestillieren von $(Me_3Si)_2CN_2$ destilliert man bei 75°C/ÖV ein farbloses Öl über, das Aminosilylazid (80%) und isomeres cis-Tetrazen (20%) enthält. Letzteres wurde sowohl ^{1}H-NMR-spektroskopisch mit einer authentischen Probe als auch durch Erhitzen auf 170°C nachgewiesen (Thermolyse zum isomeren Aminosilylazid)

^{1}H-NMR-Spektren von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilylenotetrazen:



Lsm.	Chem.shift in Hz gg. i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	15,4; 16,4	3:1
Benzol	8,4; 14,5	1:3

Versuche 82-84: Thermolyse von $R'OSiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von überschüssigem Trimethylsilylazid ($R' = (PhO)_2PO; (PhO)PhPO$)

Durchführung: Entsprechend Versuch 47, nur unter Verwendung eines etwa 5-fachen Überschusses an Me_3SiN_3. Die Ausbeutenbestimmung erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch.

Tabellarische Übersicht:

Nr.	R'O	Lsm.	T	Spaltg:Umlag.	%Silaimin-Abfang
82	$(PhO)_2PO_2$	Et_2O	$\sim 0^\circ$	48:52	$\geq 95^*$
83	$(PhO)_2PO_2$	THF	$\sim 0^\circ$	47:53	$\geq 95^*$
84	$PhOPhPO_2$	Et_2O/THF	$+10^\circ$	47:53	$\geq 95^{**}$

* Das Abfangprodukt ist hier praktisch reines $(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$; die Ausbeute an cyclischem cis-Tetrazen liegt unter der ^{1}H-NMR-Erfassungsgrenze.

** Hier sind 5% cis-Tetrazen (vgl.Versuch 81) ^{1}H-NMR-spektroskopisch neben $(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$ nachzuweisen.

Charakterisierung der bei Spaltung bzw. Umlagerung entstehenden Bis(silyl)diazomethane s.Versuch 47.

Versuch 85: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Benzophenon

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 500 mg (1,01 mmol) $MesSO_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml THF/Ether 1:1 werden zunächst 0,61 ml (1,01 mmol) BuLi und anschließend 0,13 ml (1,01 mmol) Me_3SiN_3, verdünnt mit 2 ml Ether, getropft. Man bringt nun die Lösung auf -50°C, wobei sich alsbald $MesSO_3Li$ abzuscheiden beginnt, rührt noch 15 min bei dieser Temperatur und fügt nun eine Lösung von 150 mg (0,82 mmol) Ph_2CO in 2 ml Ether hinzu. Anschließend läßt man auftauen, wobei sich bei etwa $+5^\circ$C die Lösung leicht gelb zu färben beginnt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum haben sich folgende

Substanzen gebildet (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg. i-TMS, Ether/THF):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
9,7	$(Me_3Si)_2CN_2$	50	47
10,2;15,1;21,2	$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	50	47
-2,1	$Me_3SiN{=}CPh_2$	22 (44)*	s.u.
5,5	$(Me_2SiO)_n$ $n \geq 3$	22 (44)*	-
1,4;(14,5)	$(Me_3SiNSiMe_2)_2$	28 (56)*	98

*Eingeklammerte Werte beziehen sich auf bei der Spaltung gebildetes Iminosilan.

Zur Aufarbeitung destilliert man zunächst bei RT/HV Bis(trimethylsilyl)diazomethan und Cyclodisilazan. Letzteres wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert. Nach dem Abdestillieren von $(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ bei 75°C/HV erhält man bei 115°C/HV wenige Tropfen einer gelben Flüssigkeit, die durch ^{1}H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe[154] als N-Trimethylsilylbenzophenonimin identifiziert wurde. Der schwerflüchtige Rückstand, der wahrscheinlich $(Me_2SiO)_n$ enthält, wurde nicht weiter untersucht (vgl.Versuch 50).

^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2C{=}NSiMe_3$[154] (Chem.shift in Hz gg.i-TMS (Flächenverh.)): Ether: -1,7(9); 440M(10); Benzol: 7,6(9)

Versuch 86: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Distickstoffmonoxid

In einem Bombenrohr mit aufgesetztem Tropftrichter legt man 655 mg (1,4 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 10 ml Ether/THF 1:1 vor und tropft dann bei -115°C zunächst 0,85 ml (1,4 mmol) BuLi und anschließend 0,185 ml (1,4 mmol) Me_3SiN_3, verdünnt in 2 ml Ether, zu. Man läßt auf -50°C kommen, wobei sich TosOLi abscheidet, rührt noch 15 min bei dieser Temperatur und friert mit flüssigem N_2 ein, evakuiert und kondensiert ca. 6 mmol N_2O aus einem Reservoir auf. Nach dem Abschmelzen läßt man auf RT kommen.
Laut ^{1}H-NMR-Spektrum hat keine Reaktion zwischen dem Iminosilan

und N_2O stattgefunden. ("Normales" Thermolysespektrum des Silyltriazolins, vgl.Vers. 48).

Versuch 87: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)diimin

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 270 mg (0,54 mmol) $MesSO_3SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 5 ml Ether/THF 1:1 werden nacheinander 0,33 ml (0,54 mmol) BuLi und 2 ml (0,54 mmol) einer 0,27 molaren etherischen Me_3SiN_3-Lösung getropft. Man läßt auf -45°C auftauen, rührt noch 15 min bei dieser Temperatur und vereinigt über ein Glasgabelstück mit einer kalten Lösung von 1,56 mmol (etwa 5-facher Überschuß bezüglich Iminosilan) BSD. Das nach dem Auftauen gemessene ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt das "normale" Thermolysespektrum des Silyltriazolins neben BSD. Bei einer massesnspektrometrischen Untersuchung konnte kein Additionsprodukt von Iminosilan mit BSD nachgewiesen werden.
Ein analog durchgeführter Versuch mit $PhN{=}NSiMe_3$ (17-facher Überschuß) führte ebenfalls zu keiner Reaktion mit dem Iminosilan.

Versuch 88: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Tris(trimethylsilyl)carbimid

0,51 mmol Silyltriazolin, dargestellt wie in den vorhergehenden Versuchen, läßt man in Gegenwart von 0,28 mmol $Me_3SiN{=}C(SiMe_3)_2$ (s.Versuch 98) thermolysieren. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum tritt aber keine Reaktion bei -5°C (Thermolysetemperatur des Triazolins) zwischen dem Iminosilan und dem Carbimid ein. Offenbar reagieren die Edukte aber bei 80°C (s.Versuch 99).

Versuch 89: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Nitrosobenzol

0,84 mmol Silyltriazolin, wie beschrieben (s.Versuch 48) dargestellt, werden in Gegenwart von 45 mg (0,42 mmol) Nitrosobenzol durch Auftauen des Reaktionsgemischs thermolysiert, wobei die Lösung eine schmutziggrüne Farbe annimmt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, daß bei der "normalen" Thermolyse des Triazolins das entstehende Iminosilan zu 80% mit Nitrosobenzol reagiert hat; u.a. sind Signale bei 7,1 Hz und 13,7 Hz (Ether/THF), jeweils etwa 1/10 der Höhe des $(Me_3Si)_2CN_2$-Signals, zu beobachten. Bei der fraktionierenden Destillation wird eine beträchtliche Menge an PhNO zurückgewonnen. Bei 130°C/HV destillieren 2 Tropfen einer dunkelgrünen Flüssigkeit über, die im ^{1}H-NMR-Spektrum Signale bei 7,0 Hz, 13,8 Hz und 18,8 Hz im ungefähren Verhältnis 1:1:2/3 aufweist (Chem.shift in Ether, Me_3Si-Bereich). Daneben sind noch die Signale von $(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ sowie ein beträchtlicher "Untergrund" zu beobachten. Der orangegelbe, viskose Rückstand enthält eine Anhäufung von Silylsignalen.
Das Massenspektrum (20 eV) des dunkelgrünen Destillats (Kp.130°C/HV) weist Massenzahlen

m/e = 331 entsprechend M^+ von $(Me_3Si)_2NSiMe_2CSiMe_3(N_2)$ (vgl.Vers.47).
m/e = 292 nicht zuordenbar (hohes Signal) und
m/e = 382 eventuell $(M-15)^+$ von 2 $Me_2Si{=}NSiMe_3$ · PhNO
= 2 · 145 + 107

auf. Weitere Untersuchungen wurden wegen der geringen Substanzmenge nicht durchgeführt.

Versuch 90: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

Man läßt 280 mg (0,6 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 6 ml Ether/THF 1:1, kühlt auf -115°C und tropft dazu nacheinander 0,36 ml (0,6 mmol) BuLi und 0,08 ml (0,6 mmol) Trimethylsilylazid in 2 ml

Ether. Man erhöht die Temperatur zunächst auf -45°C, rührt noch 15 min bei dieser Temperatur, fügt 1 ml einer 0,3 molaren etherischen Me_3SiCl-Lösung zu und läßt auftauen. Ein ^1H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gegen i-TMS, Ether/THF):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
1,0;14,5	$(Me_2SiNSiMe_3)_2$	14 (28)	98
10,1	$(Me_3Si)_2CN_2$	50	47
10,8;15,6;21,2	$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	50	47
16,5;34,4	$(Me_3Si)_2NSiMe_2Cl$	36 (72)	s.u.
23,5	Me_3SiCl	-	-

Eingeklammerte Werte beziehen sich auf die relativen Ausbeuten, bezogen auf $Me_2Si{=}NSiMe_3$.
Zur Identifizierung des Aminosilylchlorsilans destilliert man nach Abziehen von Lösungsmittel und Trimethylchlorsilan bei 90°C/9 Torr eine leicht grünlich gefärbte Flüssigkeit, die zu 25% aus $(Me_3Si)_2NSiMe_2Cl$ und zu 75% aus $(Me_3Si)_2CN_2$ besteht.
$(Me_3Si)_2NSiMe_2Cl$ wurde eindeutig ^1H-NMR-spektroskopisch mit einer authentischen Probe[134] und massenspektroskopisch nachgewiesen.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylchlorsilan:

$Me_3Si{-}N(SiMe_2Cl)$ — farblose Flüssigkeit

Me_3Si

$Kp._{Lit}$: 90°/9 Torr

Mol.-Gew. (^{35}Cl) ber./gef.: 253,6/253 (MS)

^1H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg. i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	16,5; 33,4	3:1
Benzol	14,8; 29,2	3:1

Versuch 91: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Trimethylmethoxysilan

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 165 mg (0,35 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 4 ml Ether/THF 1:1 werden nacheinander 0,21 ml (0,35 mmol) BuLi und 1 ml einer 0,35 molaren etherischen Trimethylsilylazidlösung getropft. Anschließend bringt man das Reaktionsgemisch auf -45°C, rührt noch 15 min bei konstanter Temperatur, tropft dann 1,36 ml (0,177 mmol) einer 0,13 molaren etherischen Me_3SiOMe-Lösung zu und läßt auf RT kommen. Das ^1H-NMR-Spektrum besitzt im Me_3Si-Bereich folgendes Aussehen (Chem. shift in Hz gg.i-TMS, Ether/THF):

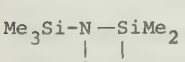
Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers./Lit.
1,3;(14,5)	$(Me_2SiNSiMe_3)_2$	33 (66)*	98
3,4	Me_3SiOMe	-	l.c. 157
10,3	$(Me_3Si)_2CN_2$	50	47
10,7;15,3;21,3	$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	50	47
11,3 (10,6)	$(Me_3Si)_2NSiMe_2OMe$	17 (34)*	s.u.

*Bezogen auf gebildetes $Me_2Si{=}NSiMe_3$

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Abdestillieren von $(Me_3Si)_2CN_2$ und Cyclodisilazan bei 95°/10 Torr erhält man bei 90°C/5 Torr eine farblose Flüssigkeit, die zu mehr als 90% aus $(Me_3Si)_2NSiMe_2OMe$ besteht. Sie erwies sich mit einer authentischen Probe ** identisch. Das im Kolben zurückbleibende $(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ wurde nicht isoliert.

** $(Me_3Si)_2NSiMe_2OMe$ kann quantitativ aus $(Me_3Si)_2NSiMe_2Cl$[134] und NaOMe gewonnen werden.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylmethoxysilan:



farblose, zerfließliche Kristalle

Fp.: 31°C

Kp.: 50°C/4 Torr

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	43,31	10,90	5,61	249,59
gef.	43,62	10,34	5,62	249 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	10,4; 11,6 -	1:3
Benzol	12,2; 16,1; 194	2:6:1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
249	1	$(M)^+$
234	100	$(M-Me)^+$
218	2	$(Me_3Si)_2NSiMe_2)^+$
204	4	$(Me_3Si(Me_2Si)NSiMe_2H)^+$
202	2	$((Me_3Si)_2NSiCH_2)^+$
188	6	$((Me_2Si)_3N)^+$
146	2	$(Me_3SiNHSiMe_2)^+$
130	23	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
116	5	$(MeSiNSiMe_2H)^+$
100	7	$(MeSiNSiMe)^+$
73	8	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
220,0	219,90	$249^+ - 15 \rightarrow 234^+$	Me
177,9	177,85	$234^+ - 30 \rightarrow 204^+$	$H_2C{=}O$
162,1	162,12	$218^+ - 30 \rightarrow 188^+$	Me-Me
98,0	97,78	$218^+ - 72 \rightarrow 146^+$	$H_2C{=}SiMe_2$
92,1	92,16	$146^+ - 30 \rightarrow 116^+$	Me-Me
72,3	72,22	$234^+ - 104 \rightarrow 130^+$	Me_3SiOMe

Versuch 92: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Trimethylsilyl-dimethylamin

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 335 mg (0,72 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 8 ml THF/Ether 1:1 werden nacheinander 0,44 ml (0,72 mmol) BuLi und 0,095 ml (0,72 mmol) Me_3SiN_3, verdünnt mit 2 ml Ether, getropft. Man bringt auf -50°C, rührt 15 min bei dieser Temperatur und tropft dann 688 mg (5,88 mmol; etwa 15-facher Überschuß bezüglich des Iminosilans) Me_3SiNMe_2 in 2 ml Ether zu und läßt auf Raumtemperatur kommen.
Man kondensiert überschüssiges Me_3SiNMe_2 ab, nimmt in Ether auf und ermittelt ^{1}H-NMR-spektroskopisch folgende Substanzen (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz, Ether/THF):

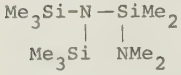
Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.s.Vers.
9,5	$(Me_3Si)_2CN_2$	50	47
10,1;14,5;19,7	$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	50	47
11,3; (10,3)	$(Me_3Si)_2NSiMe_2NMe_2$	40 (80)*	s.u.
0,3; (14,0)	$(Me_2SiNSiMe_3)_2$	10 (20)*	98

*Die eingeklammerten Ausbeutewerte beziehen sich auf entstandenes Iminosilan.

Aus dem verwendeten Überschuß an Silylamin errechnet sich für einen 1:1-Ansatz: 20% Reaktion mit Trimethylsilyl-dimethylamin
80% Dimerisierung des Iminosilans.
Zur Aufarbeitung destilliert man bis 90°C/1 Torr alle leichtflüchtigen Produkte ab und erhält bei 60°C/ÖV eine farblose Flüssigkeit, die zu 75% aus $(Me_3Si)_2NSiMe_2NMe_2$ und zu 25% aus $(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ besteht. Das Einschiebungsprodukt wurde durch ^{1}H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe* und massenspektrometrisch identifiziert.

*Durch Reaktion von $(Me_3Si)_2NSiMe_2Cl$ und $LiNMe_2$ ist $(Me_3Si)_2NSiMe_2NMe_2$ leicht darzustellen.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl-dimethylamin:



farblose Kristalle

Fp.: 78°C

Kp.: 60°C/ÖV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	45,73	11,51	10,67	262,64
gef.	44,08	11,13	10,86	262 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	10,3; 12,1; 145	1:3:1
Benzol	12,0; 15,2; 144	1:3:1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
262	21	$(M)^+$
247	100	$(M-Me)^+$
218	25	$((Me_3Si)_2NSiMe_2)^+$
204	35	$(Me_2Si(SiMe_3)NSiMe_2H)^+$
202	13	$((Me_3Si)_2NSiCH_2)^+$
188	7	$((Me_2Si)_3N)^+$
130	32	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
116	20	$(Me_2SiNHSiMe)^+$
100	10	$(MeSiNSiMe)^+$
73	48	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
232,9	232,86	$262^+ - 15 \rightarrow 247^+$	Me
187,0	187,17	$218^+ - 16 \rightarrow 202^+$	MeH
168,5	168,48	$247^+ - 43 \rightarrow 204^+$	$MeNCH_2$
90,0	89,89	$188^+ - 58 \rightarrow 130^+$	Me_2Si
82,8	82,84	$204^+ - 74 \rightarrow 130^+$	Me_3SiH

Versuche 93 und 94: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Hexamethylcyclotrisiloxan bzw. Hexamethyldisiloxan

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 350 mg (0,75 mmol) $TosOSiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ in 6 ml Ether/THF 1:1 werden nacheinander 0,45 ml (0,75 mmol) BuLi und 0,1 ml (0,75 mmol) Me_3SiN_3 getropft. Nachdem man auf -50°C erwärmt hat, tropft man eine Lösung von 1,57 g (7,07 mmol, ca. 18 facher Überschuß bezüglich des Iminosilans) $(Me_2SiO)_3$ in 5 ml Ether zu und läßt auftauen. Ein bei RT gemessenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt keinen Hinweis auf eine Abfangreaktion ("normales" Thermolysespektrum des Silyltriazolins vgl. Versuch 48).

Bei einer massenspektrometrischen Untersuchung konnten aber Ionen der Massen m/e = 352 $(M-Me)^+$ bzw. 367 $(M)^+$ gefunden werden die dem Einschiebungsprodukt $Me_2Si(-NSiMe_3)(-O-SiMe_2)_3$ angehören. Bei einem Kontrollversuch ohne $(Me_2SiO)_3$ traten diese Masseneinheiten im MS nicht auf. Das verwendete Cyclotrisiloxan enthält ebenfalls keine Verunreinigungen mit dieser Masse.

Anmerkung: Ein analog mit Hexamethyldisiloxan durchgeführter Versuch brachte keine ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbare Einschiebung des Iminosilans in eine der beiden Si-O-Bindungen.

Versuch 95: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-p-tolyl-5-sila-1,2,3-triazolin bei 100°C

440 mg (1,26 mmol) Tolyltriazolin, gelöst in 5 ml Ether, werden in einem abgeschmolzenen Rohr 26 h auf 100°C erhitzt. Nach Beendigung der Thermolyse lassen sich folgende Substanzen identifizieren und durch ^{1}H-NMR-Integration gegen einen internen Standard (CH_2Cl_2) quantitativ erfassen (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gegen i-TMS, Ether):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute
10,1	$(Me_3Si)_2CN_2$	49
5,9; 8,2	$TolSiMe_3NSiMe_2CSiMe_3$ N_2	19
-2,8 bis 33,1	Zuordnung nicht möglich	Σ 32

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert man bei 120°C/10 Torr $(Me_3Si)_2CN_2$ (vgl.Versuch 47), das laut ^{1}H-NMR- und IR-Spektrum noch 10% isomeres Bis(trimethylsilyl)carbodiimid enthält[159]. (IR-Spektrum: ν_{asNCN} = 2190 cm^{-1}; ^{1}H-NMR-Spektrum: 8,0 Hz (Ether); 6,7 Hz (Benzol)).

Es wurde nicht geprüft, ob diese Substanz durch die lange Thermolysedauer oder im Zuge der Thermolyse des Triazolins direkt entstanden ist.

Die nächste Fraktion, $Kp._1$ = 120°C liefert ein ^{1}H-NMR-Spektrum mit einer Vielzahl von Signalen (Hauptpeak 13,8 Hz in Ether). Wegen der geringen Menge (1 Tropfen) wurden keine weiteren Untersuchungen angestellt.

Die dritte Fraktion, Kp. 110°/HV besteht laut ^{1}H-NMR-Spektrum zu 85% aus Trimethylsilyl-p-tolylamino-dimethyl-trimethylsilyldiazomethan, daneben sind im Spektrum Signale bei 4,0 Hz und 9,1 Hz . (Lsm.:Ether) zu beobachten, die möglicherweise einer Substanz mit dem Molekulargewicht 512 zuzuordnen sind. Das Massenspektrum dieser Fraktion zeigt das zu $Tol(SiMe_3)NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ gehörende Molekülion m/e = 349 und daneben einen hohen peak der Masse m/e=512 (=163+349), der einem Produkt zwischen Ausgangsverbindung (m/e= 349) und intermediär gebildetem Iminosilan $p\text{-}TolN{=}SiMe_2$ entspricht. Das IR-Spektrum weist die zum Diazomethanderivat gehörende Bande bei 2046 cm^{-1} (ν_{asCN_2}) auf, daneben eine Bande bei 2200 cm^{-1} ($\nu_{asN=C=N}$), die entweder einer zum Diazomethan isomeren Verbindung oder zur Verbindung mit dem Mol.-Gew. 512 angehört. Weitere Untersuchungen wurden nicht angestellt.

Der bei 110°C/HV nichtflüchtige, gelbliche, viskose Rückstand weist im ^{1}H-NMR-Bereich eine Vielzahl von nicht zuordenbaren Signalen auf. Laut MS-Untersuchung enthält er u.a. Massenpeaks von m/e = 484, 517,591,666 sowie noch höhermolekulare Substanzen, die keinem $(Me_2SiNTol)_x$ zugeordnet werden können.

Anmerkung: Die Thermolyse der Verbindung bei 50°C erbrachte neben 50% $(Me_3Si)_2CN_2$, 27% $Me_3Si(p\text{-}Tol)NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$ 23% unbekannter Produkte.

^{1}H-NMR-Spektrum von $Me_3Si(p\text{-}Tol)NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	5,6; 7,8 136,5;414(M)	9:15 : 3:4
Benzol	6,5;10,4;11,3;125 -	3:2 :3:1

IR-Spektrum: 2046 cm^{-1} sst (ν_{asN_2C})

Ausführliche Charakterisierung s. Versuch 96

Versuch 96: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-p-tolyl-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Trimethylsilylazid

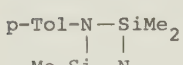
420 mg (1,2 mmol) Tolyltriazolin werden zusammen mit 1 ml (7,56 mmol) Me_3SiN_3 in einem abgeschmolzenen Rohr 22 h auf 50°C erwärmt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Silylazids und Aufnehmen in Ether mißt man folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg. i-TMS, Ether):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute
5,8; (8,4)	$TolSiMe_3NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	34
6,7; (8,8)	$TolSiMe_3NSiMe_2N_3$	66 (100)*
10,2	$(Me_3Si)_2CN_2$	66

*Ausbeute bezogen auf Iminosilan.

Zur Aufarbeitung destilliert man nach vorherigem Abziehen von $(Me_3Si)_2CN_2$ (vgl.Versuch 47) bei 60°C/HV eine farblose Flüssigkeit über, die als $Tol(SiMe_3)NSiMe_2N_3$ identifiziert wird. Diese Fraktion enthält laut ^{1}H-NMR-Spektrum noch 20% $Tol(SiMe_3)NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$.
Die nächste Fraktion (Kp. 100°C/HV) enthält laut ^{1}H-NMR-Spektrum 90% $Tol(SiMe_3)N\text{-}SiMe_2CSiMe_3$ und 10% $Tol(SiMe_3)NSiMe_2N_3$.
N_2

Charakterisierung von Trimethylsilyl-p-tolylamino-dimethylsilyl-azid:



farblose Flüssigkeit

Kp.: 60°C/HV

Mischanalysen mit 20% $Tol(SiMe_3)NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$:

	%C	%H	%N
ber.	52,50	8,10	18,20
gef.	53,12	8,01	17,83

^1H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	6,4; 8,3; 137; 417(M)	9:6:3:4
Benzol	4,2; 7,3; 126;	2:3:1

IR-Spektrum: 2133 cm^{-1} sst (ν_{asN_3})

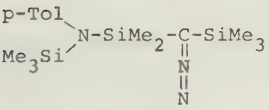
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
278	100	$(M)^+$
263	4	$(M-Me)^+$
250	6	$(Tol(SiMe_3)NSiMe_2N)^+$
235	56	$(Tol(SiMe_2)NSiMe_2N)^+$
220	7	$(Tol(SiMe_2)NSiMeN)^+$
206	5	$(Tol(SiMe_2)NSiMe)^+$
205	4	$(Tol(SiMe)NSiMeN)^+$
163	71	$(TolN{=}SiMe_2)^+$
162	4	$(TolNSiMeN)^+$
130	7	$(Me_2NSiMe_2)^+$
116	13	$(Me_2SiNHSiMe)^+$
100	10	$(MeSiNSiMe)^+$
73	25	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
249,0	248,89	$278^+ - 15 \rightarrow 263^+$	Me
210,0	209,98	$263^+ - 28 \rightarrow 235^+$	N_2
206,0	205,95	$235^+ - 15 \rightarrow 220^+$	Me
198,5	198,65	$278^+ - 43 \rightarrow 235^+$	MeN_2
191,0	191,02	$220^+ - 15 \rightarrow 205^+$	Me
184,0	184,03	$263^+ - 43 \rightarrow 220^+$	MeN_2
180,5	180,58	$235^+ - 29 \rightarrow 206^+$	MeN
134,2	134,38	$163^+ - 15 \rightarrow 148^+$	Me
95,5	95,57	$278^+ - 115 \rightarrow 163^+$	Me_3SiN_3
57,2	57,26	$235^+ - 119 \rightarrow 116^+$	H_2CNTol

Charakterisierung von Trimethylsilyl-p-tolylamino-dimethylsilyl-trimethylsilyldiazomethan:



leicht grünlich gefärbte Flüssigkeit

Kp.: 90°C/HV

Mischanalyse mit 10% p-Tol($SiMe_3$)$NSiMe_2N_3$:

	%C	%H	%N
ber.	54,70	8,90	12,70
gef.	53,98	8,53	12,83

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem. shift in Hz gegen i-TMS		Flächenverhältnis
Ether	5,6; 7,8;	136,5; 414(M)	9:15 : 3:4
Benzol	6,5;10,4;11,3;	125 -	3: 2:3:1

IR-Spektrum: 2046 cm^{-1} sst (ν_{asN_2C})

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
349	0,2	$(M)^+$
334	1	$(M-Me)^+$
321	14	$(M-N_2)^+$
306	5	$(Tol(SiMe_3)NSiMeCSiMe_3)^+$
248	31	$(TolNSiMe_2CSiMe_3)^+$
236	4	$(Tol(SiMe_3)NSiMe_2)^+$
233	12	$(TolNSiMe_2CSiMe_2)^+$
232	7	$(TolNSi(CH_2)CSiMe_3)^+$
220	8	$(TolNSiH_2CSiMe_3)^+$
218	6	$(TolNSiMeCSiMe_2)^+$
206	5	$(TolNSiCHCSiMe_2)^+$
174	4	$(TolNSiMeCH_2C)^+$
163	6	$(TolN{=}SiMe_2)^+$
149	11	$(TolSiMe_2)^+$
147	6	$(TolNSiCH_2)^+$
130	8	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
100	6	$(MeSiNSiMe)^+$
85	7	$(Me_3SiC)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

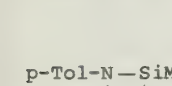
m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
391,7	391,70	$321^+ - 15 \rightarrow 306^+$	Me
204,0	203,96	$233^+ - 15 \rightarrow 218^+$	Me
195,0	195,16	$248^+ - 28 \rightarrow 220^+$	C_2H_4
191,5	191,60	$321^+ - 73 \rightarrow 248^+$	Me_3Si
182,0	182,01	$306^+ - 70 \rightarrow 236^+$	$MeSi{\equiv}CMe$
176,0	176,23	$349^+ - 101 \rightarrow 248^+$	$Me_3SiN{=}N$
176,0	175,89	$306^+ - 74 \rightarrow 232^+$	Me_3SiH
169,2	169,12	$321^+ - 88 \rightarrow 233^+$	Me_4Si
155,5	155,31	$306^+ - 88 \rightarrow 218^+$	Me_4Si
122,0	122,08	$248^+ - 74 \rightarrow 174^+$	Me_3SiH
31,0	31,14	$232^+ - 147 \rightarrow 85^+$	$TolNSiCH_2$

Versuch 97: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-p-tolyl-5-sila-1,2,3-triazolin in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

125,5 mg (0,36 mmol) Tolyltriazolin, gelöst in 0,5 ml Benzol werden zusammen mit 0,18 ml (1,43 mmol) Me_3SiCl in einem abgeschmolzenen Rohr 2 h auf 70°C erhitzt. Nach Abziehen des Trimethylchlorsilans zeigt ein ^{1}H-NMR-Spektrum neben den "normalen" Thermolyseprodukten im Me_3Si-Bereich Signale bei 6,4 Hz und 18,0 Hz im Verhältnis 3:2 (Ether), die bei Zugabe von H_2O verschwinden. Die relative Ausbeute (Integration gegen $(Me_3Si)_2CN_2$) beträgt ca. 25%.

In der Fraktion Kp. 50°C/ÖV wird das Chlorsilan neben $(Me_3Si)_2CN_2$ massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen.

Charakterisierung von Trimethylsilyl-p-tolylamino-dimethylchlorsilan:



farblose Flüssigkeit

Mol.-Gew.(^{35}Cl)ber./gef.: 271,5/271(MS)

Analysen konnten wegen der schlechten Trennbarkeit sowie der geringen Substanzmengen nicht durchgeführt werden.

^{1}H-NMR-Spektrum in Ether (Chem.shift in Hz gegen i-TMS (Flächenverhältnis)): 6,4(9);18,0(6);137(3) 437 M(4)

Massenspektrum (70 eV, gekürzt):

m/e	rel.Int.	Ion	Cl-Muster
271	31	$(M)^+$	1
256	100	$(M-Me)^+$	1
236	5	$(M-Cl)^+$	
220	14	$(Tol(SiMe_2)NSiMe_2CH_2)^+$	
199	10	$(TolNHSiMe_2Cl)^+$	1
164	11	$(TolNHSiMe_2)^+$	
163	22	$(TolN{=}SiMe_2)^+$	

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
189,0	189,06	$256^+ - 36 \rightarrow 220^+$	HCl
241,9	241,83	$271^+ - 15 \rightarrow 256^+$	Me

Versuch 98: Thermolyse von 3,3-Dimethyl-1,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-3-sila-1,2-diazetidin bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Lösungsmitteln

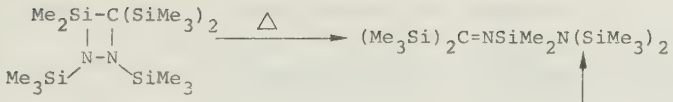
Durchführung: Die Thermolysen erfolgten im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei der angegebenen Temperatur. Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch. Die angegebenen Werte gehen von der Voraussetzung aus, daß das bei der "Spaltung" gebildete Iminosilan nicht mit der Ausgangsverbindung reagiert (welches durch die nach 1.Ordnung verlaufende Thermolyse unterstützt wird).

Tabellarische Übersicht:

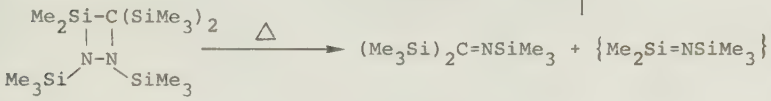
Vers.	Lsm.	T(°C)	c(Mol·l^{-1})	%Umlagerung	%Spaltung	%rel.$(Me_2SiNSiMe_3)_2^*$
98 a	Bz	81	0,1	50	50	20
b	Bz	81	0,35	62	38	68
c	Bz	77	0,5	67	33	30
d	Bz	77	1,42	66	34	48
e	-	90	in Substanz	35	65	70
f	Et_2O	154	0,6	25	75	21

*Bezogen auf Spaltung

Anmerkungen: Als "Umlagerung" wird folgende Reaktion bezeichnet:



als "Spaltung" wird folgende Reaktion bezeichnet:



Der Versuch 98c wurde kinetisch untersucht. Danach zerfällt die Ringverbindung nach 1.Ordnung ($\tau_{1/2}$ = 66,9 min). Man beobachtet dabei, daß $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$ und $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_2N(SiMe_3)_2$ nicht in gleichen Anteilen pro Zeiteinheit gebildet werden. Bis etwa 25% Thermolyse der Ausgangsverbindung beträgt das Verhältnis 1:1, um im Zuge des weiteren Zerfalls auf 1:2 anzusteigen.(Offenbar "Einschiebung" des gebildeten Iminosilans in die Si-N-Bindung von Tris(trimethylsilyl)carbimid). Ein Versuch mit Me_3SiN_3 als Iminosilan-"Fänger" zeigt, daß nicht alles $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_2N(SiMe_3)_2$ intermolekular gebildet wird (vgl.Versuch 99).

Kinetische Daten von Versuch 98c:

t(min)	% Ausgangsverbindung	$K_t(sec^{-1} \cdot 10^4)$
0	100	-
30	73,27	1.728
45	63,98	1,654
60	56,04	1,609
75	49,32	1,570
90	40,87	1,657
105	32,71	1,774
120	28,17	1,759
135	22,25	1,859
150	19,40	1,822
165	16,82	1,801
180	14,96	1,759

Daraus errechnet sich als Mittelwert für K: $1{,}72 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}; $\tau_{1/2}$ = 66,9 min (s.Abb. 8 in Kap. 2.1.3.).

Zeitabhängige Produktausbeuten bei Versuch 98c:

t(min)	%Thermolyse	%Umlag.	%Spaltg.	%Dimeris.
30	26,7	14,2	12,5	1,5
45	36	20,0	16,0	3
60	44	26,0	18,0	4
75	50,7	28,4	22,3	5
90	59,1	32,1	27,0	7
105	67,3	40,2	27,0	6
120	72,0	45,5	26,5	6
135	77,8	46,9	30,9	8
150	81,5	49,0	31,5	9
165	83,0	50,0	33,0	10
180	85,0	54,0	31,0	10
∞	100	67,0	33,0	11

s. dazu Abb.9 in Kap.2.1.3.

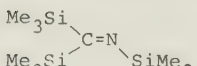
Aufarbeitung: Die Trennung der Produkte wird am besten so durchgeführt, daß man bei 120°C/16 Torr reines $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$ destilliert, anschließend bei 50°C/ÖV ein Gemisch von $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$ und $(Me_2SiNSiMe_3)_2$, woraus man durch mehrmaliges Umkristallisieren bei -78°C aus Ether reines $(Me_3SiNSiMe_2)_2$ gewinnen kann.

Die Fraktion mit Kp. 90°C/HV liefert reines $(Me_3Si)_2NSiMe_2N{=}C(SiMe_3)_2$. Der Rückstand, eine farblose, viskose Substanz weist ^{1}H-NMR Signale bei 2,6;8,3;10,9;14,8;24,7 auf (Chem.shift in Hz gg.i-TMS,CCl_4).

Laut MS enthält sie folgende Massen: m/e = 420 (evtl.$(M\text{-}Me)^+$ von $(Me_2SiNSiMe_3)_3$; und m/e = 565 (evtl. $(M\text{-}Me)^+$ von $(Me_2SiMe_3)_4$).

Nicht zuordenbar sind Massenzahlen von m/e=417;436;463;494;510 (groß);535;551;567.

a. Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)carbimid:



tintenblaue Flüssigkeit (hydrolyseempfindlich)

Kp. 110°C/16 Torr

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	48,90	11.08	5,70	245,60
gef.	48,41	10,81	5,92	245 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	5,5; 14,6	2:1
Benzol	6,9; 20,8	2:1

IR-Spektrum: 1597 cm^{-1} m ($\nu_{C=N}$)

UV-Spektrum: langwellige Extinktion: $\lambda > 800$ nm

Die Protolyse (mit F_3CCO_2H) liefert eine Vielzahl nicht weiter untersuchter Produkte.

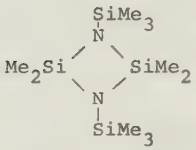
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
245	7	$(M)^+$
230	4	$(M-Me)^+$
172	85	$((Me_3Si)_2CN)^+$
157	1	$(Me_3SiMe_2SiCN)^+$
146	1	$(Me_3SiSiMe_3)^+$
131	2	$(Me_2SiSiMe_3)^+$
84	2	$(Me_2SiCN)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$
72	3	$(Me_2SiN)^+$

Metastabile peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
128,5	128,62	$230^+ - 58 \rightarrow 172^+$	Me_2Si
120,8	120,75	$245^+ - 73 \rightarrow 172^+$	Me_3Si
41,0	41,02	$172^+ - 88 \rightarrow 84^+$	Me_4Si
31,0	30,98	$172^+ - 99 \rightarrow 73^+$	$Me_3SiC{\equiv}N$

b.Charakterisierung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan[131]:



farblose Kristalle

$Fp._{Lit}$: 39°C

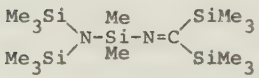
Kp.: 40°/ÖV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	41,31	10,40	9,64	290,73
gef.	40,44	10,20	9,52	290 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	1,2; 14,5	3:2
Benzol	4,9; 16,6	3:2

c.Charakterisierung von N-Bis(trimethylsilyl)aminodimethylsilylbis(trimethylsilyl)carbimid:



tintenblaues Öl

Kp.: 80°C/HV

Analysen:	%C	%H	%N	Mol.-Gew.
ber.	46,08	10,83	7,17	390,97
gef.	46,02	10,74	7,20	390 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gegen i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	8,1; 11,4; 21,0	3:3:1
Benzol	9,3; 15,9; 26,7	3:3:1

IR-Spektrum: 1626 cm^{-1} Sch. bei 1605 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
390	1	$(M)^+$
375	8	$(M-Me)^+$
317	22	$(M-Me_3Si)^+$
275	5	$((Me_3Si)_2NSiMe_2NSiMe_3)^+$
229	4	$(Me_3SiCNSiMeNSiMe_3)^+$
218	100	$(Me_2SiN(SiMe_3)_2)^+$
202	14	$(H_2CSiN(SiMe_3)_2)^+$
188	9	$(MeSiN(SiMe_2)SiMe_3)^+$
172	7	$((Me_3Si)_2CN)^+$
130	35	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
100	8	$(MeSiNSiMe)^+$
73	59	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

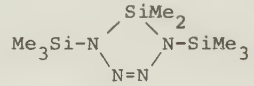
m^* gef.	m^* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
268,0	267,97	$375^+ - 58 \rightarrow 317^+$	Me_2Si
258,0	257,66	$390^+ - 73 \rightarrow 317^+$	Me_3Si
239,0	238,56	$317^+ - 42 \rightarrow 275^+$	Me_2C
187,0	187,17	$218^+ - 16 \rightarrow 202^+$	MeH
150,0	149,92	$317^+ - 99 \rightarrow 218^+$	Me_3SiCN
98,2	98,25	$172^+ - 42 \rightarrow 130^+$	Me_2C
84,0	83,66	$202^+ - 72 \rightarrow 130^+$	$Me_2Si{=}CH_2$
77,5	77,52	$218^+ - 88 \rightarrow 130^+$	Me_4Si

Versuch 99: Thermolyse von 3,3-Dimethyl-1,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-3-sila-1,2-diazetidin in Gegenwart von Trimethylsilylazid

a) Thermolyse bei 77°C

109,2 mg (0,28 mmol) Siladiazetidin werden mit Me_3SiN_3 auf 0,5 ml aufgefüllt (≙ 0,4 ml=3 mmol) und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 15 h auf 77°C erwärmt, wobei die anfangs farblose Lösung

eine tief tintenblaue Färbung annimmt. Anschließend kondensiert man bei 5 Torr/RT überschüssiges Me_3SiN_3 ab und mißt folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum (Chem.shift in Hz gg.i-TMS, Benzol):

Chem.shift	Zuordnung	%Ausb.	Charakt.s.Vers.
7,0; 21,3	$(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$	66	98
9,0; 16,2; 26,3	$(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_2N(SiMe_3)_2$	34	98
11,3; 13,3	$(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$	53(80)*	80
8,0; 14,5		13(20)*	81

*Ausbeuten bezogen auf Iminosilan (Spaltung)

Die Charakterisierung der gebildeten Produkte erfolgte ^{1}H-NMR-spektroskopisch in 2 Lösungsmitteln, das entstandene cis-Tetrazen wurde zusätzlich durch die thermolytische Umlagerung in $(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$ [135] nachgewiesen.

b. Thermolyse bei 154°C:

62,6 mg (0,161 mmol) Siladiazetidin und 0,15 ml (1,13 mmol) Me_3SiN_3, mit Bz auf 0,5 ml aufgefüllt, werden im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 12 min auf 154°C erhitzt. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt folgende Produktausbeuten (Chem.shift in Bz s.Versuch 99a):

Produkt	%Ausbeuten	Charakt.s.Versuch
$(Me_3Si)_2CNSiMe_2N(SiMe_3)_2$	22	98
$(Me_3Si)_2CNSiMe_3$	78	98
$(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$	68 (87)*	80
cycl.cis-Tetrazen	10 (13)*	81

*Ausbeuten bezogen auf Iminosilan

Anmerkung zu Versuch b.: Die Verwendung von Ether als Lösungsmittel führt zu denselben Produktausbeuten. Für die präparative Darstellung von $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$ eignet sich am besten die Thermolyse des Siladiazetidins in Gegenwart von Me_3SiN_3, da einerseits die Ausbeute steigt (vgl.Versuch 98), zum anderen läßt sich $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$ hier besser abtrennen.

Versuch 100: Thermolyse von 3,3-Dimethyl-1,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-3-sila-1,2-diazetidin in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

64,7 mg (0,166 mmol) Silaazetidin werden zusammen mit 0.07 ml (0,56 mmol) Me_3SiCl und 0,5 ml Ether in einem abgeschmolzenen Rohr 12 min auf 154°C erhitzt, wobei die anfangs farblose Lösung tiefblau wird.
Laut ^{1}H-NMR-Spektrum liegen folgende Produktausbeuten vor:
79% $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_3$
21% $(Me_3Si)_2C{=}NSiMe_2N(SiMe_3)_2$ } Charakterisierung s.Vers. 98
55% (70%)* $(Me_2Si)_2NSiMe_2Cl$: Charakterisierung s.Vers. 90
24% (30%)* $(Me_3SiNSiMe_2)_n$ $n \geq 2$ (berechnet) Charakt.s.Vers. 98

*Die eingeklammerten Prozentangaben beziehen sich auf entstandenes Iminosilan (insgesamt 79%).

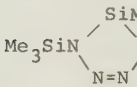
Versuch 101: Thermolyse von 3,3-Dimethyl-1,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-3-sila-1,2-diazetidin in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

64,7 mg (0,166 mmol) Silaazetidin und 0,2 ml (1,76 mmol) Dimethylbutadien werden in 0,5 ml Ether in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 12 min auf 154°C erhitzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ist dasselbe wie bei Versuch 98 f. Eine massenspektrometrische Untersuchung ergab keinen Hinweis auf die Entstehung eines Additionsproduktes der Masse m/e=227 (entsprechend 145+82=$Me_3SiN{=}SiMe_2{\cdot}C_6H_{10}$).

Versuch 102: Umsetzung des gelben Cycloaddukts $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2{\cdot}Ph_2CO$ (Silaoxin) mit Trimethylsilylazid

790 mg (1,98 mmol) "Silaoxin" werden zusammen mit 2 ml (15,12 mmol) Me_3SiN_3 im abgeschmolzenen Rohr 2 h auf 90°C erhitzt, wobei die anfangs gelbe Lösung nach 45' fast völlig entfärbt war. Nach dem Abkondensieren des überschüssigen Trimethylsilylazids bestimmt

man durch ^{1}H-NMR-Vergleich in 2 Lösungsmitteln die Bildung folgender Produkte in folgenden Ausbeuten:

Produkt	%Ausbeute	Charakts.Vers.Nr./Lit.
$Ph_2CNSiMe_3$ **	2 (25) *	85/l.c. 154
$Ph_2C{=}O$ **	98	l.c. 162
$(Me_3Si)_2CN_2$	70	47
$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	30	47
$(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$	55 (79) *	80
	13 (18,5) *	81

* Ausbeuten auf Iminosilan bezogen.

** Benzophenon wurde bei 55°C/ÖV sublimiert, umkristallisiert und im Vergleich mit einer authentischen Probe IR-spektroskopisch eindeutig identifiziert.

*** Gleichzeitig mit $Ph_2C{=}NSiMe_3$ entstandene Polymerprodukte konnten ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht identifiziert werden (Signal liegt unter im Me_3SiN_3 enthaltenen Silicon-Schliffett).

Die entstandenen Produkte wurden entsprechend ihrer Flüchtigkeit destilliert und anschließend ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert. Ausführliche Charakterisierung: s.angegebene Versuche.

Anmerkungen: 1) Ein analog durchgeführter Ansatz wurde kinetisch verfolgt. Bei 80°C waren nach 20 min bereits 80% des Silaoxins thermolysiert, eine Probe ohne Trimethylsilylazid ist aber bei derselben Temperatur nach 5 h erst zu 13% thermolysiert.
2) Bei Gegenwart von H_2O bildet sich analog unter $Ph_2C{=}O$-Abspaltung (in 2 Schritten) $[Me_2SiC(SiMe_3)_2H]_2O$ (Charakt.Versuch 12).

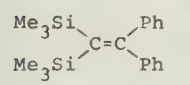
Versuch 103: Thermolyse des gelben Cycloaddukts $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2{\cdot}Ph_2C{=}O$ (Silaoxin)

650 mg (1,63 mmol) "Silaoxin", gelöst in 4 ml Benzol, erhitzt man in einem abgeschmolzenen Rohr 24 h auf 110°

gelbe Lösung farblos wird. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt einheitlichen, quantitativen Zerfall (^{1}H-NMR in Benzol: 2,9 Hz und 16,4 Hz im Verhältnis 3:1).
Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man bei 100°C/HV, wobei sich im Hals des Fiffi-Kölbchens farblose Kristalle abscheiden, die 1 x aus 5 ml Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute: 460 mg (1,42 mmol; 87% d.Th.) 1,1-Diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)ethylen.
Im Destillationskolben bleibt eine hochviskose, farblose Substanz zurück, die 1 Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum besitzt. Chem.shift in Hz gg.i-TMS: 6,2 (Ether); 16,4 (Benzol).
Laut Massenspektrum besteht sie aus einem Gemisch von polymeren Substanzen mit m/e=397,451,557,629,685,757..... sowie 435,509, 583,657,731,805=435+n·74n ≥ 0. Einfache Polymere der Summenformel $(Me_2SiO)_n$ existieren nicht.

Anmerkungen: 1) Die Thermolyse wurde in einem anderen Versuch kinetisch verfolgt; es zeigte sich, daß das Edukt angenähert nach 1.Ordnung mit einer Halbwertszeit von etwa 18 h bei 80°C thermolysiert.
2) Bei der Thermolyse in Et_2O (102°) bzw. CH_2Cl_2(95°) entsteht das Sekundäraddukt (vgl.Versuch 104) zeitweise bis zu 37 bzw. 60% von $(Me_3Si)_2C{=}CPh_2$.

Charakterisierung von 1,1-Diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)ethylen:



farblose Kristalle
Fp.: 99°C
Sbp.: 90°C/HV

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	74,0	8,69	324,62
gef.	74,28	8,57	324 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg. i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-5,1; 433(M)	9:5
Benzol	2,9 -	

UV-Spektrum: $\lambda_1$max (Cyclohexan) = 237 nm ϵ_1 = 14800
$\lambda_2$max " " = 253 nm ϵ_2 = 12000

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
324	60	$(M)^+$
309	31	$(M-Me)^+$
251	14	$(Me_3SiC{=}CPh_2)^+$
236	3	$(Me_2SiC{=}CPh_2)^+$
221	43	$(MeSiC{=}CPh_2)^+$
159	21	$(Me_2SiC{=}CPh)^+$
135	100	$(Me_2SiPh)^+$
107	3	$(H_2SiPh)^+$
73	91	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m^*gef.	m^*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
294,8	294,65	$324^+ - 15 \rightarrow 309^+$	Me
207,0	206,95	$235^+ - 15 \rightarrow 221^+$	Me
194,5	194,45	$324^+ - 73 \rightarrow 251^+$	Me_3Si
172,0	171,90	$324^+ - 88 \rightarrow 236^+$	Me_4Si
158,0	158,06	$309^+ - 88 \rightarrow 221^+$	Me_4Si
85,0	84,80	$135^+ - 28 \rightarrow 107^+$	C_2H_4
59,0	58,98	$309^+ - 174 \rightarrow 135^+$	$Me_3SiC{\equiv}CPh$

Versuch 104: Thermische Umlagerung des gelben Silaoxins in Gegenwart von Trimethylchlorsilan bei 80°C

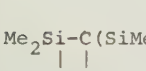
420 mg (1,05 mmol) Silaoxin, gelöst in 5 ml Ether, werden zusammen mit 0,25 ml (1,99 mmol) Me_3SiCl in einem abgeschmolzenen Rohr 120 h auf 85°C erhitzt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung vollständig entfärbt.
Laut ^{1}H-NMR-Spektrum hat sich neben 10% "normaler" Thermolyseprodukte (vgl.Vers.103) ein Produkt mit Signalen im Me_3Si-Bereich

bei -4,3 Hz (3) und 34,3 Hz (1) (Ether, (Flächenverh.) gebildet.

Anmerkung: Bei einer anderen Probe wurde der Reaktionsablauf durch ^{1}H-NMR-Messung kinetisch verfolgt. Dabei wurde eine Halbwertszeit von ca. 16 h bei 80°C ermittelt. Die "normalen" Thermolyseprodukte (vgl.Versuch 103) wurden erst gegen Ende (bei 90% Thermolyse des Silaoxins, offenbar durch Eigenthermolyse des Silaoxetans, gebildet.

Zur Aufarbeitung zieht man das Lsm. und Chlorsilan ab, kristallisiert aus 4 ml Ether um und erhält 210 mg (0,53 mmol, 50%d.Th.) farblose Kristalle. Die Ausbeute könnte durch Einengen des Lösungsmittels noch gesteigert werden, aber dabei würde $(Me_3Si)_2C=CPh_2$ ebenfalls auskristallisieren.

Charakterisierung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-3,3-bis-(trimethylsilyl)-2-silaoxetan:



farblose Kristalle

Fp.: 125°C (Zers.)

Analysen:	%C	%H	Mol.-Gew.
ber.	66,20	8,54	398,78
gef.	65,15	8,50	398 (MS)

^{1}H-NMR-Spektren:

Lsm.	Chem.shift in Hz gg. i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	-4,3; 34,0; 455(M)	9:3:5
Benzol	-0.7; 28,8; -	3:1

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
398	48	(M^+)
397	4	$(M-H)^+$
383	5	$(M-Me)^+$
324	21	$(Ph_2C=C(SiMe_3)_2)^+$
321	6	$(M-Ph)^+$
309	11	$(Ph_2C=C(SiMe_2)SiMe_3)^+$
233	6	$(Me_2SiCSiMe_3CHPh)^+$?
221	23	$(MeSiC=CPh_2)^+$
216	37	$(Me_2Si=C(SiMe_3)_2)^+$
209	12	$(MeSi=CPh_2)^+$
201	73	$(Me_2Si=C(SiMe_3)SiMe_2)^+$
193	7	$(PhSiCC_6H_4)^+$
185	10	$(Me_2Si=C(SiMe_3)SiH_2)^+$
165	31	$(Me_3SiOC_6H_4)^+$
159	13	$(Me_2SiC=CPh)^+$ od. $(Me_3Si(SiMe_2)C=O)^+$
147	22	$(Me_2SiCPh)^+$
135	43	$(Me_2SiPh)^+$
105	7,5	$(PhCO)^+$
73	100	$(Me_3Si)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
396,0	396,0	$398^+ - 1 \rightarrow 397^+$	H
368,5	368,56	$398^+ - 15 \rightarrow 383^+$	Me
295,0	294,69	$324^+ - 15 \rightarrow 309^+$	Me
259,0	258,89	$398^+ - 77 \rightarrow 321^+$	Ph
187,0	187,04	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me
170,0	170,27	$201^+ - 16 \rightarrow 185^+$	MeH
114,0	114,05	$383^+ - 174 \rightarrow 209^+$	$(Me_3Si)_2C=O$ od. $Me_3SiC{\equiv}CPh$
68,5	68,40	$398^+ - 233 \rightarrow 165^+$	$Me_2SiC(SiMe_3)CHPh$?

Anmerkung zum MS: Da die Probe auf ca. 70°C erhitzt wurden mußte, ist das Auftreten mancher Bruchstücke (insbesonders m/e=324^+) möglicherweise auf den thermischen Zerfall der Verbindung zurückzuführen (vgl.Versuch 105).

Versuch 105: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=O$ ("Silaoxetan")

70 mg (0,176 mmol) Silaoxetan, gelöst in 1 ml Ether, werden im abgeschmolzenen Rohr auf 118°C erhitzt. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum nach 33 min zeigt 63% Thermolyse an. Nach weiteren 20 h ist laut ^{1}H-NMR die Verbindung quantitativ in $(Me_3Si)_2C=CPh_2$ und Polymerprodukte zerfallen.
Das Ethylen wird bei 100°C/HV sublimiert und ^{1}H-NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert. (s.Versuch 103)
Der farblose, viskose Rückstand (Chem.shift in Et_2O bzw. Bz.: 6,2 Hz bzw. 16,5 Hz) wird massenspektrometrisch untersucht. Laut MS besteht er aus einer Vielzahl von Polymeren Substanzen, die sich teilweise um 74 Masseneinheiten (=Me_2SiO) unterscheiden (Vgl.Versuch 103). Polymere von $(Me_2SiO)_n$ $n \geq 3$ wurden nur untergeordnet gefunden.

Anmerkung: In einem Fall wurde die Thermolyse kinetisch untersucht; bei 80°C (Lsm.THF) waren nach 5 h bereits 75% thermolysiert, nach 37 1/2 h erst 89%.

Versuch 106: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2CO$ (Silaoxetan) in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

30 mg (0,075 mmol) Silaoxetan, gelöst in 0,5 ml Ether werden in Gegenwart von 0,03 ml (0,24 mmol; etwa doppelter Überschuß) Me_3SiCl in einem abgeschmolzenen Rohr zunächst 5 h auf 130°C erhitzt. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum sind 45% thermolysiert. Man erhitzt daraufhin noch 15 h auf 162°C, wobei die Ausgangsverbindung vollständig thermolysiert. Man mißt folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz, Ether):

Chem.shift	Flächenverhältnis	Zuordnung
-5,4	9,1	$(Me_3Si)_2C=CPh_2$
mehrere peaks von 5 - 15	Σ ca. 4,5	s.MS-Untersuchung

Durch ^{1}H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe[141] konnte $Me_3SiOSiMe_2Cl$ nachgewiesen werden (Ausbeute: 10%).

^{1}H-NMR-Spektren von $Me_3SiOSiMe_2Cl$:

Lösungsm.	Chem.shift in Hz gg.i-TMS	Flächenverhältnis
Ether	8,4 23,5	3:2
Benzol	7,4 17,2	3:2

Eine qualitative MS-Untersuchung (20 eV) brachte folgendes Ergebnis (Probe auf RT):

m/e	Ion	Molekül	Cl-Muster
167	$(M-Me)^+$	$Me_3SiOSiMe_2Cl$	1
207	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_3$	
237	$(M-Me)^+$	$ClSiMe_2C(SiMe_3)_2H$*	1
241	$(M-Me)^+$	$Me_3Si(OSiMe_2)_2Cl$	1
281	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_4$	
291	$(M-Me)^+$	$Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Me_3SiOH$	
315	$(M-Me)^+$	$Me_3Si(OSiMe_2)_3Cl$	1
324	$(M)^+$	$(Me_3Si)_2C=CPh_2$	
355	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_5$	
389	$(M-Me)^+$	$Me_3Si(OSiMe_2)_4Cl$	1
429	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_6$	
463	$(M-Me)^+$	$(Me_3Si(OSiMe_2)_5Cl$	1

*Offenbar durch Reaktion von HCl mit Ausgangsverbindung oder Zwischenstufe entstanden (vgl.Versuch 56).

Anmerkungen: 1) Die Thermolyse des Silaoxetans mit Trimethylchlorsilan in der Gasphase bei 155°C brachte praktisch keine Veränderung des Produktverhältnisses mit sich.
2): Bei einem Kontrollversuch (5h/160°C) trat keine Eigenthermolyse von $Me_3SiOSiMe_2Cl$ ein.

Versuch 107: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2CO$ (Silaoxetan) in Gegenwart von Trimethylsilylazid

40,0 mg (0,1 mmol) Silaoxetan, gelöst in 0,5 ml etherischer, 0,4 molarer (0,2 mmol) Me_3SiN_3-Lösung, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 118°C erhitzt. Nach 104 min sind laut ^{1}H-NMR-Spektrum 61% der Ausgangsverbindung auf 2 Wegen zerfallen: 48% "normale" Thermolyse (zu $(Me_3Si)_2C=CPh_2$ und Polymeren (vgl. Versuch 105) 13% Reaktion mit Me_3SiN_3 zum Silyl-Triazolin (vgl. Versuch 102), das wiederum zu seinen Folgeprodukten thermolysiert. Nach weiteren 10 h ist die Thermolyse beendet und nach Abziehen des überschüssigen Silylazids wurden folgende Substanzen ^{1}H-NMR-spektroskopisch in 2 Lösungsmitteln identifiziert und ausbeutemäßig bestimmt:

Produkt	%Ausbeute		Charakterisierung s.Versuch
$(Me_3Si)_2C=CPh_2$	53	53	103
Polymere	53		103
$(Me_3Si)_2CN_2$	39	47	47
$(Me_3Si)_2NSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	8		47
$(Me_3SiNSiMe_2)_2$	11		98
$(Me_3Si)_2NSiMe_2N_3$	19,0		81
cyclisches cis-Tetrazen	2,5		80
$Ph_2C=NSiMe_3$	7,0		85
Ph_2CO	40		l.c. 162

vgl. dazu Reaktionsschema in Kap. 3.2.b.

Versuche 108-111: Thermolyse des Silaoxetans in Gegenwart von Trimethylmethoxysilan bzw. Trimethylsilyl-dimethylamin bzw. Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethylcyclotrisiloxan

Jeweils 1 Moläquivalent Silaoxetan wurde mit 2 Moläquivalenten

"Fänger" in einem abgeschmolzenen Rohr 24 h auf 130°C erhitzt. In keinem Fall konnte eine Einschiebung von $Me_2Si{=}O$ in die jeweilige $\geqslant$Si-O- bzw. $\geqslant$Si-N-Bindung beobachtet werden. Die Thermolyse des Cycloaddukts verlief analog Versuch 105. Die Ansätze wurden nicht weiter aufgearbeitet.

Anmerkung: Bei der Thermolyse des gelben Cycloaddukts $Me_2Si{=}(CSiMe_3)_2{\cdot}Ph_2C{=}O$ (Silaoxin) in Gegenwart der genannten "Fänger" konnte ebenfalls kein Silaketon nachgewiesen werden.

Versuch 112: Thermolyse des Silaoxetans in Gegenwart von Trimethylchlorsilan und Trimethylmethoxysilan

85,0 mg (0,213 mmol) Silaoxin (s.VErsuch 38) werden zusammen mit 0,08 ml (0,64 mmol, 2-facher Überschuß) Me_3SiCl und 1,5 ml (0,64 mmol, 2-facher Überschuß) einer 0,427 molaren etherischen Me_3SiOMe-Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen zunächst 18 h auf 115°C erhitzt, wobei sich quantitativ das "Sekundäroxetan" bildet (vgl.Versuch 104), anschließend erhitzt man zur vollständigen Thermolyse 15 h auf 160°C.
Nach vorsichtigem Abkondensieren von überschüssigem Me_3SiCl und Me_3SiOMe mißt man folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum (Me_3Si-Bereich, Chem. shift in Hz gg. i-TMS, Benzol):

Chem.shift	Flächenverhältnis (Prozentausbeute)	Zuordnung	Charak.s.Vers.
3,0	7,4 (75%)	$(Me_3Si)_2C{=}CPh_2$	102
15,1; 18,1	0,8; 3,8 (25%)	$(Me_3Si)_3CSiMe_2OMe$	57
6,2;7,3*;8,3;9,0 11,0;16,6;17,5*	Σ ca. 4,0	Gemisch aus $Me_2Si{=}$O-Abfangprodukten s. MS	

*Die gekennzeichneten Signale können der Verbindung $Me_3SiOSiMe_2Cl$ zugeordnet werden (ca. 10%Ausbeute).

Durch eine MS-Untersuchung konnten folgende Substanzen nachgewiesen werden:

m/e	Ion	Molekül	Cl-Muster
163	$(M-Me)^+$	$Me_3SiOSiMe_2OMe$	
167	$(M-Me^+)$	$Me_3SiOSiMe_2Cl$	1 Cl
182	$(M)^+$	Ph_2CO	
207	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_3$	
237	$(M-Me)^+$	$Me_3Si(OSiMe_2)_2OMe$	
241	$(M-Me)^+$	$Me_3Si(OSiMe_2)_2Cl$	1 Cl
281	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_4$	
305	$(M-Me)^+$	$(Me_3Si)_3CSiMe_2OMe$	
311	$(M-Me)^+$	$Me_3Si(OSiMe_2)_3OMe$	
315	$(M-Me)^+$	$Me_3Si(OSiMe_2)_3Cl$	1 Cl
355	$(M-Me)^+$	$(Me_2SiO)_5$	

Da die MS-Probe nicht erwärmt wurde, konnten keine schwereren Moleküle nachgewiesen werden.

Anmerkung: In Anwesenheit eines 22fachen Überschusses* an Dimethylbutadien reagiert dieses zu 35% d. Gesamtreaktion zu [2+4]-Cycloaddukt + En-Reaktionsprodukt mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (vgl.Versuch 24).

Versuche 113-115: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von N_2O und zugleich von Bis(trimethylsilyl)-diimin bzw. Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylmethoxysilan

Durchführung: Zu einer etherischen Lösung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ wird zunächst bei -78°C eine äquimolare Menge an BuLi getropft, anschließend friert man mit N_2 fl. ein, kondensiert aus einem Reservoir eine bestimmte Menge N_2O ein und gibt auf das eingefrorene Gemisch die etherische Lösung des "Fängers". Man bringt auf -78°C, um eine homogene Lösung herzustellen und anschließend auf RT. Die Produktausbeuten wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch ermittelt. In keinem Fall war eine Reaktion von $Me_2Si=O$ mit dem Fänger nachzuweisen, sondern Konkurrenz zwischen dem jeweiligen Fänger und N_2O bezüglich des Silaethens.

---

* *Auch bei einem geringeren Überschuß (3fach) an Dimethylbutadien ändert sich das Reaktionsverhältnis nicht.*

Nachstehende Tabelle gibt die ermittelten Ausbeuten wieder:

Versuch Nr.	Fänger	N_2O* zu Fänger	N_2O-Reakt.: Fänger-Reakt.	Fänger-Rkt. mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ s.Vers.Nr.
113	$Me_3SiN{=}NSiMe_3$	8:1	1:5	42
114	Me_3SiCl	7:1	1:1	55
115	Me_3SiOMe	5:1	6:1	57

* Da die Menge an N_2O nicht genau bestimmbar** ist, stellt dieses Verhältnis nur eine Orientierungshilfe dar.

** (Einerseits wurde die Größe des Reservoirs nicht genau bestimmt, andererseits wurde die Löslichkeit von N_2O in Ether/Hexan bei der Thermolysetemperatur des Lithiumsalzes nicht ermittelt).

Reaktion von N_2O mit $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ s.Versuch 50

Versuche 116-118: Thermolyse von $(PhO)_2PO_2SiMe_2C(SiMe_3)_2Li$ in Gegenwart von Distickstoffmonoxid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethylcyclotrisiloxan bzw. Dimethyltrimethylsilylamin

Durchführung: Zu einer etherischen Lösung von $(PhO)_2PO_2SiMe_2CBr(SiMe_3)_2$ werden bei -78°C eine äquimolare Menge an BuLi, anschließend ein 2-facher Überschuß an $Me_3SiOSiMe_3$ bzw. $(Me_2SiO)_3$ bzw. Me_3SiNMe_2 in Ether getropft. Nach dem Einfrieren auf -196° wird aus einem Reservoir ein Überschuß an N_2O einkondensiert. Nach dem Auftauen gemessene ^1H-NMR-Spektren zeigten die quantitative N_2O-Reaktion mit dem Silaethen (vgl.Versuch 50), ohne daß sich ein "Einschiebungsprodukt" von $Me_2Si{=}O$ in die jeweilige Si-Y (Y=O,N) nachweisen ließ.

Versuch 119: Thermolyse des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C=NSiMe_3$ (Silaazetidin) bei gleichzeitiger Gegenwart von Distickstoffmonoxid und Trimethylchlorsilan

In ein NMR-Röhrchen gibt man 42,7 mg (0,091 mmol) Silaazetidin, gelöst in 0,5 ml Ether, gibt 0,04 ml (0,318 mmol; 2,5-facher Überschuß) Me_3SiCl zu, kondensiert etwa 0,2 mmol N_2O aus einem Reservoir ein, schmilzt ab und erhitzt 2 h auf 151°C.
Ein ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die Bildung folgender Substanzen (Me_3Si-Bereich, Chem.shift in Hz gg.i-TMS, Ether):

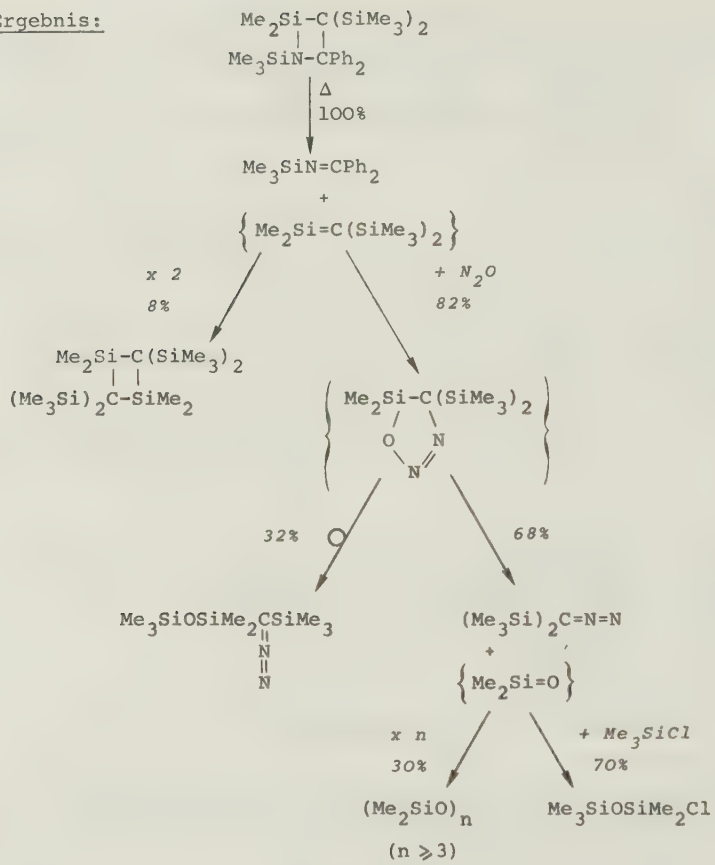
Chem.shift	Zuordnung	%Ausbeute	Charakt.Vers.Nr.
-2,0	$Me_3SiN=CPh_2$	100	85
6,3*	$(Me_2SiO)_n$; $n \geq 3$	19 (30)**	-
6,3*; (10,5); 13,5	$Me_3SiOSiMe_2C(N_2)SiMe_3$	29	51
8,1 (23,5)	$Me_3SiOSiMe_2Cl$	44 (70)**	106
9,5	$(Me_3Si)_2CN_2$	63	47
15,6; 32,8	$[Me_2SiC(SiMe_3)_2]_2$	8	18
23,5	Me_3SiCl	-	-

* Bei den übereinanderliegenden Signalen wurden die jeweiligen Anteile durch Rechnung ermittelt.

** Die eingeklammerten Werte geben die relativen Ausbeuten an Folgeprodukten der Spaltung an.

Wegen der geringen Ansatzgröße wurden sämtliche Substanzen neben dem ^{1}H-NMR-spektroskopischen Nachweis massenspektroskopisch nachgewiesen. Es zeigte sich, daß Polymere von $(Me_2SiO)_n$; $n \geq 3$ entstanden sind.

Ergebnis:

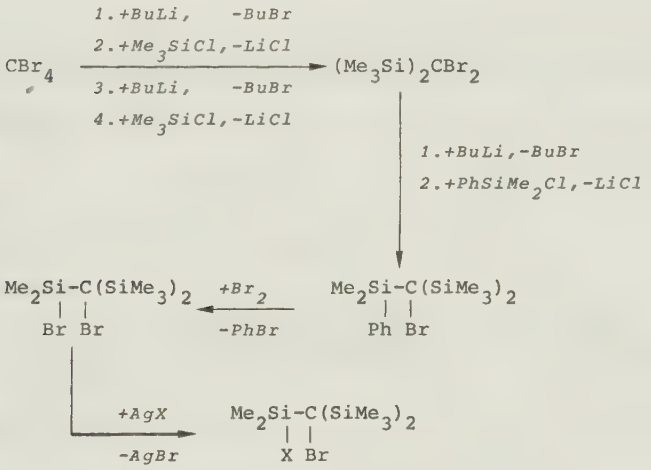

Me2Si-C(SiMe3)2
Me3SiN-CPh2
Δ
100%
Me3SiN=CPh2
+
{Me2Si=C(SiMe3)2}
x 2
8%
+ N2O
82%
Me2Si-C(SiMe3)2
(Me3Si)2C-SiMe2
Me2Si-C(SiMe3)2
O
N
N
32%
68%
Me3SiOSiMe2CSiMe3
N
N
(Me3Si)2C=N=N
+
{Me2Si=O}
x n
30%
+ Me3SiCl
70%
(Me2SiO)n
(n ⩾ 3)
Me3SiOSiMe2Cl

D. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Darstellung und Reaktivität des Silaethens $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$–

Darstellung von Silaethenquellen

Durch mehrstufige, in guten Ausbeuten verlaufende Synthese gemäß



X = p-$TolSO_3$, $MesSO_3$

= $(PhO)_2PO_2$, $(PhO)PhPO_2$, Ph_2PO_2

konnten Verbindungen gewonnen werden (Kap.1.1.2.2.), die sich - unter geeigneten Bedingungen - leicht und quantitativ über einen Halogen-Metallaustausch (Kap.1.1.2.3.) gemäß

$$Me_2Si(X)-C(SiMe_3)_2(Br) \xrightarrow[-BuBr]{+BuLi} Me_2Si(X)-C(SiMe_3)_2(Li)$$

in neuartige Silaethengeneratoren umwandeln lassen (Kap.1.1.2.5.).

$$Me_2Si(X)-C(SiMe_3)_2(Li) \xrightarrow[-LiX]{-78^{\circ} < T < 50^{\circ}} Me_2Si=C(SiMe_3)_2$$

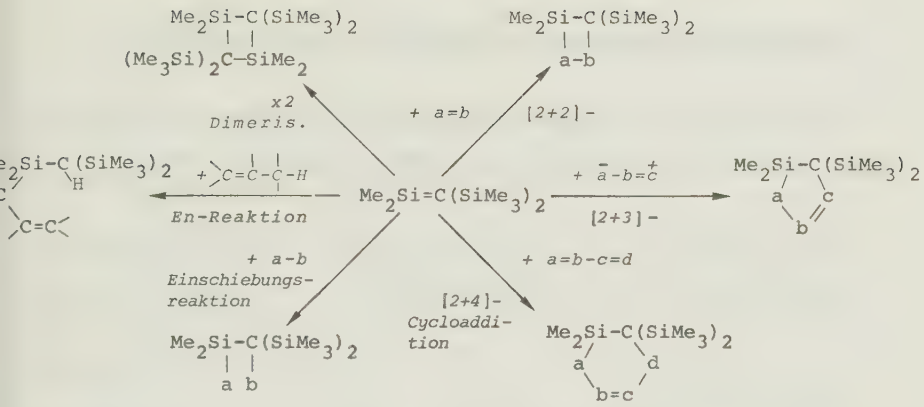
(T hängt von X ab)

Eine weitere Silaethenquelle stellt ein aus $Me_2SiX\text{-}C(SiMe_3)_2Li$ und $Ph_2C{=}NSiMe_3$ zugängliches, ab etwa 120° thermolysierendes farbloses Cycloaddukt dar, das die Struktur eines Silaazetidins besitzt (Kap.1.1.3.):

$$\begin{matrix} Me_2Si-C(SiMe_3)_2 \\ | \quad | \\ Me_3Si-N-CPh_2 \end{matrix} \xrightarrow[-Ph_2C=NSiMe_3]{>120^{\circ}} Me_2Si=C(SiMe_3)_2$$

Reaktivität von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$:

Nachfolgendes Schema faßt die aufgefundenen Reaktionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ zusammen:



Folgende Verbindungssysteme wurden im einzelnen mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ umgesetzt:

En-Reaktion:	$H_2C=C(Me)C(Me)=CH_2$ (Kap.1.2.2.)
[2+2]-Cycloaddition:	>C=N–, –C≡N,* >C=O, –N=N–, –N=O >P=O (Kap.1.2.4.)
[2+3]-Cycloaddition:	–N=N=N, O=N=N (Kap.1.2.5.)
[2+4]-Cycloaddition:	$H_2C=C(Me)C(Me)=CH_2$, Anthracen (Kap.1.2.6.)
Insertion:	–Si–N<, –Si–O–, –Si–Cl (Kap.1.2.3.)

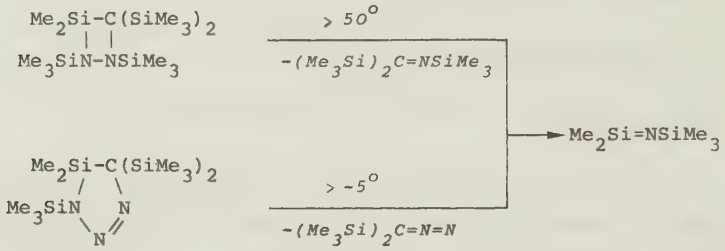
Darüberhinaus konnte durch Konkurrenzversuche (Kap.1.2.7.) die elektrophile Natur des Silaethens sowie seine große Neigung zur Cycloaddition nachgewiesen werden.

---

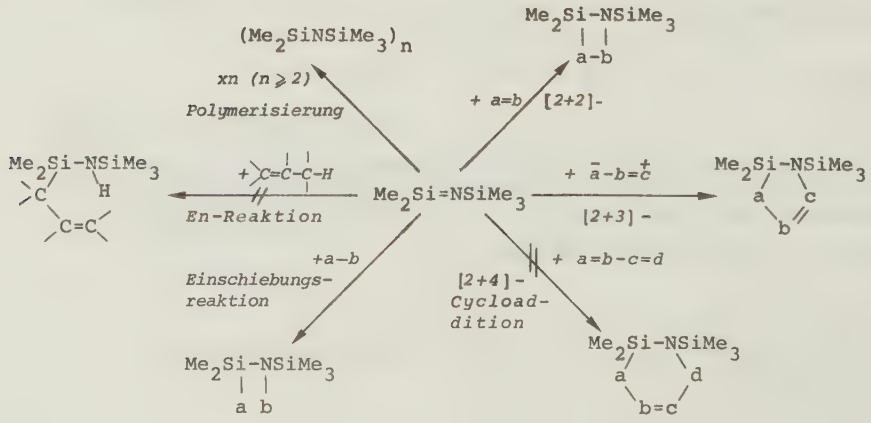
* *Die Reaktion mit Benzonitril ist als [2+2+2] -Cycloaddition aufzufassen.*

2. Darstellung und Reaktivität des Silaketimins $Me_2Si{=}NSiMe_3$

Durch Reaktion von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit $Me_3SiN{=}NSiMe_3$ bzw. Me_3SiN_3 wurden Cycloaddukte erhalten, deren "Spaltung" gemäß



zu Dimethyl(trimethylsilylimino)silan führt (Kap.2.1.2. und 2.1.3.). Das Reaktionsverhalten des auf diese Weise erzeugbaren Silaimins, das in Abwesenheit von Reaktanden polymerisiert (bei niedrigen Temperaturen dimerisiert) ist in folgendem Schema zusammengefaßt:



Im einzelnen wurden folgende Partner mit $Me_2Si{=}NSiMe_3$ umgesetzt:

En-Reaktion : $H_2C{=}CMeCMe{=}CH_2$ (Kap.2.2.2.; keine Reaktion)

[2+2]-Cycloaddition: $>C{=}O$, $-N{=}O$ (Kap.2.2.4.)

[2+3]-Cycloaddition: $-N{=}N{=}N$ (Kap.2.2.5.)

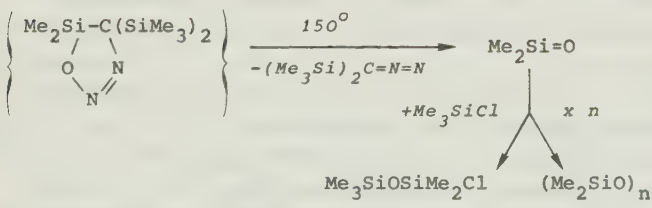
[2+4]-Cycloaddition: $H_2C{=}CMeCMe{=}CH_2$ (Kap.2.2.6.; keine Reaktion)

Insertion : $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-N<$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Cl$ (Kap.2.2.3.)

Im Vergleich zu $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ wurde für $Me_2Si{=}NSiMe_3$ eine Verringerung (Erhöhung) der Bereitschaft zur Cycloaddition (Insertion) festgestellt (Kap.2.2.7.).

3. Versuche zur Darstellung des Silaketons $Me_2Si{=}O$

Möglicherweise verläuft unter geeigneten Bedingungen die "Spaltung" des wohl intermediär gebildeten [2+3]-Cycloaddukts von $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2$ mit N_2O gemäß



über "freies" Silaketon $Me_2Si{=}O$; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Trimethylchlorsilan wird $Me_2SiClOSiMe_3$ nachgewiesen (Kap.3.4.). Auch die Spaltung des farblosen Cycloaddukts $Me_2Si{=}C(SiMe_3)_2 \cdot Ph_2C{=}O$ könnte in Gegenwart von Me_3SiCl teilweise über das Silaketon $Me_2Si{=}O$ verlaufen (Kap.3.2.).

E. Literaturverzeichnis

1) W.Schlenk u. J.Renning, Liebigs Ann. Chem. 394, 221 (1912)
2) N.S.Nametkin, V.M.Vdovin, L.E.Gusel'nikov u. V.I.Zav'yalov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 584 (1966)
3) L.E.Gusel'nikov u. M.C.Flowers, J. Chem. Soc. B, 1968)
4) L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin u. V.M.Vdovin, Acc. Chem. Res. 8, 18 (1975) zit. Lit.
5) C.M.Golino, R.D.Bush u. L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 97, 7371 (1975) zit. Lit.
6) A.G.Brook u. J.W.Harris, J.Am.Chem.Soc. 98, 3381 (1976)
7) H.Sakurai, Y.Kamiyama u. Y.Nakadaira, J.Am.Chem.Soc. 98, 7453 (1976)
8) O.L.Chapman, C.C.Chang, J.Kole, M.E.Jung, J.A.Lowe, T.J. Barton, u. M.L.Tumey, J.Am.Chem.Soc. 98, 7844 (1976)
9) M.Ishikawa, T.Fuchikami u. M.Kumada, J.Organomet.Chem. 118, 139, 155 (1976)
10) P.R.Jones u. T.F.O.Lim, J.Am.Chem.Soc. 99, 2013 (1977)
11) N.Wiberg, H.Bachhuber u. G.Fischer, Angew.Chem. 84, 889 (1972)
12) N.Wiberg, W.-Ch.Joo u. W.Uhlenbrock, Angew.Chem. 80, 661 (1970)
13) I.M.T.Davidson u. C.A.Lambert, J.Chem.Soc. A 1971, 882
14) L.E.Gusel'nikov u. M.C.Flowers, Chem.Commun. 1967, 864
15) N.S.Nametkin, L.E.Gusel'nikov, V.M.Vdovin, P.L.Grinberg, V.I.Zav'yalov u. V.D.Oppengeim, Dokl.Akad.Nauk SSSR 171, 630 (1966)
16) L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin, R.L.Ushakova u. V.M.Vdovin, Izv.Akad.Nauk SSSR Ser.Khim., 1840 (1971)
17) T.J.Barton u. C.L.McIntosh, Chem.Commun. 1972, 861
18) L.H.Sommer u. D.N.Roark, Chem.Commun. 1973, 167
19) L.H.Sommer, R.D.Bush, C.M.Golino u. D.N.Roark, J.Organomet. Chem. 59, C17 (1973)
20) L.H.Sommer, C.M.Colino, D.N.Roark u. R.D.Bush, J.Organomet. Chem. 66, 29 (1974)
21) L.H.Sommer, R.D.Bush, G.D.Homer und C.M.Golino, J.Organomet.Chem. 80, 37 (1974)
22) L.H.Sommer, R.D.Bush u. C.M.Gonino, J.Am.Chem.Soc. 96, 7105 (1974)

23) T.J.Barton, G.Marquardt u. J.A.Kilgour, J.Organomet. Chem. 85, 317 (1975)
24) W.P.Weber u. P.B.Valkovich, J.Organomet.Chem. 99, 231 (1975)
25) L.H.Sommer u. J.McLick, J.Organomet.Chem. 101, 171 (1975)
26) T.J.Barton u. E.Kline, J.Organomet.Chem. 42, C 21 (1972)
27) R.P.Clifford, B.G.Gowenlock, C.A.F.Johnson u. J.Stevenson, J.Organomet.Chem. 34, 53 (1972)
28) I.M.T.Davidson, C.Eaborn u. J.M.Simmie, J.Chem.Soc. Faraday Transl. 70, 249 (1974)
29) S.P.Hopper u. J.S.Fine, J.Organomet.Chem. 80, C21 (1974)
30) W.Ando, A.Sekiguchi u. T.Migita, J.Am.Chem.Soc. 97, 7159 (1975)
31) C.M.Golino, R.D.Bush, P.On u. L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 97, 1957 (1975)
32) R.L.Kreeger u. H.Shechter, Tetrahedron Letters 1975, 2061
33) P.B.Valkovich, T.Ito u. W.P.Weber, J.Org.Chem. 39, 3542 (1974)
34) T.J.Barton u. J.A.Kilgour, J.Am.Chem.Soc. 96, 2278 (1974)
35) P.B.Valkovich u. W.P.Weber, J.Org.Chem. 40, 229 (1975)
36) M.Kumada, K.Tamao, M.Ishikawa u. M.Matsuno, Chem.Commun. 1968, 614
37) P.R.Jones u. T.F.O.Lim, J.Am.Chem.Soc. 99, 8447 (1977)
38) W.Ando, A.Sekiguchi, J.Ogiwara u. T. Mikito, Chem.Commun. 1975, 145
39) W.Ando, A.Sekiguchi, A.J.Rothschild, R.R.Gallucci, M. Jones jr., T.J.Barton u. J.A.Kilgour, J.Am.Chem.Soc. 99, 6995 (1977)
40) N.Wiberg u. G.Preiner, Angew.Chem. 89, 343 (1977)
41) C.Eaborn, D.A.R.Happer, K.D.Safa u. D.R.M.Walton, J.Organomet.Chem. 157, C50 (1978)
42) H.Kwart u. J.Slutzky, J.Org.Chem. 38, 3658 (1973)
43) T.J.Barton u. I.S.Banasiak, J.Amer.Chem.Soc. 99, 5199 (1977)
44) T.J.Barton u. G.T.Burns, J.Am.Chem.Soc. 100, 5246 (1978)
45) E.Block u. L.K.Revelle, J.Am.Chem.Soc. 100, 1630 (1978)

46) K.Obi, A.Clement, H.E.Gunning u. O.P.Strausz, J.Am.Chem. Soc. 91, 1622 (1969)
47) H.Schneider, Dissertation München 1974
48) R.D.Knoob u. P.Boudjouk, J.Am.Chem.Soc. 97, 6595 (1975)
49) P.Boudjouk u. L.H.Sommer, Chem.Commun. 1973, 54
50) P.Boudjouk, J.R.Roberts, C.M.Golino u. L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 94, 7926 (1972)
51) P.B.Valkovich u. W.P.Weber, Tetrahedron Letters 1975, 2153
52) M.Ishikawa, T.Fuchikami u. M.Kumada, J.Organomet.Chem. 117, C58 (1976)
53) H.Sakurai, Y.Nakadaira u. S.Kanouchi, J.Am.Chem.Soc. 96, 5621 (1974)
54) M.Ishikawa, T.Fuchikami, T.Sugaya u. M.Kumada, J.Am.Chem. Soc. 97, 5923 (1975)
55) M.Ishikawa, T.Fuchikami u. M.Kumada, J.Organomet.Chem. 127, 261 (1977)
56) M.Ishikawa, T.Fuchikami u. M.Kumada, J.Organomet.Chem. 133, 19 (1977)
57) M.Ishikawa, T.Fuchikami u. M.Kumada, J.Organomet.Chem. 149, 37 (1978)
58) M.Ishikawa, T.Fuchikami u. M.Kumada, J.Am.Chem.Soc. 99, 245 (1977)
59) W.E.Dasent, "Non existent Compounds" Dekker, N.Y. 1965
60) C.M.Golino, R.D.Bush u. L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 96, 614 (1974)
61) L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin, T.K.Islamov, A.A.Sobtsov u. V.M.Vdovin, Izv.Akad.Nauk SSSR Ser.Khim, 84 (1971)
62) D.N.Roark u. G.J.D.Peddle, J.Am.Chem.Soc. 94, 5837 (1972)
63) G.Wittig, U.Pockels u. H.Dröge, Chem.Ber. 71, 1903 (1938)
64) H.Gilman, W.Langham u. A.L.Jacoby, J.Am.Chem.Soc. 61, 106 (1939)
65) G.Köbrich, Angew.Chem. 84, 557 (1972) zit.Lit.
66) G.Wittig u. H.Witt, Chem.Ber. 74, 1474 (1941)

67) C.Eaborn, M.A.Cook u. D.R.M.Walton, J.Organomet.Chem. 24, 293 (1970)
68) J.L.Speier, J.Am.Chem.Soc. 73, 826 (1951)
69) D.Seyferth, R.L.Lamberth u. E.M.Hanson, J.Organomet. Chem. 24, 647 (1970)
70) A.Ladenburg, Chem.Ber. 40, 2274 (1907)
C.Eaborn u. D.E.Webster, J.Chem.Soc. 1960, 179
71) D.Seyferth u. J.L.Lefferts, J.Organomet.Chem. 116, 257 (1976)
72) E.Lindner u. K.Schardt, J.Organomet.Chem. 81, 145 (1974)
73) L.M.Stock u. A.R.Spector, J.Org.Chem. 28, 3272 (1963)
74) O.Schieda, Dissertation in Vorbereitung
75) C.Eaborn, "Organosilicon Compounds", Butterworths, London 1960
76) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. XIII 1, 53 ff.
77) W.Schlenk u. W.Schlenk, Chem.Ber. 62, 920 (1929)
78) K.Ziegler u. H.Colonius, Liebigs Ann.Chem. 479, 135 (1930)
79) G.Fischer, Dissertation München 1977
80) L.Lochman, J.Pospisil u. D.Lim, Tetrahedron Letters 1966, 257
81) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. XIII 1, 557
82) A.Wurtz, Ann.Chim. Et Phys. XLIV, 275 (1855)
83) N.S.Nametkin, L.E.Gusel'nikov, R.L.Ushakova u. V.MVdovin, Dokl.Akad.Nauk SSSR 201, 1365 (1971)
84) H.Schmidbaur u. W.Malisch, Chem.Ber. 103, 3448 (1970)
85) G.Fritz, W.Kemmerling, G.Sonntag, H.J.Becker, E.A.V.Ebsworth, u. J.Grobe, Z.Anorg.Allg.Chem. 38, 10 61963)
86) C.J.Attridge, J.Organomet.Chem.Rev. A, 323 (1970)
87) R.Walsh, J.Organomet.Chem. 38, 245 (1972)
88) D.Curtis, J.Organomet.Chem. 60, 63 (1973)
89) R.Damrauer u. D.R.Williams, J.Organomet.Chem. 66, 241 (1973)
90) M.S.Dewar, D.H.Lo u. C.A.Ramsden, J.Am.Chem.Soc. 97, 1311 (1975)

91) P.H.Blustin, J.Organomet.Chem. 105, 161 (1976)
92) O.P.Strausz, L.Gammie, G.Theodorakoupoulos, P.G.Mezey u. I.G.Csizmadia, J.Am.Chem.Soc. 98, 1624 (1976)
93) R.Ahlrichs u. R.Heinzmann, J.Am.Chem.Soc. 99, 7452 (1977)
94) B.G.Gowenlock u. J.A.Hunter, J.Organomet.Chem. 140, 265 (1977)
95) R.B.Woodward u. R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969)
96) R.G.Pearson, Acc.Chem.Res. 4, 152 (1971)
97) K.Alder, F.Pascher, u. A.Schmitz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 76, 27 (1943)
98) H.M.R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 597 (1969)
99) S.Inagaki, H.Fujimoto u. K.Fukui, J.Am.Chem.Soc. 98, 4693 (1976)
100) P.Jutzi u. O.Lorey, J.Organomet.Chem. 104, 153 (1976)
101) M.T.Reetz, Angew.Chem. 84, 161 (1972)
102) S.Patai, "Chemistry of functional Groups" Bd. 17, Wiley N.Y. (1975)
103) H.Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970)
104) R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963)
105) R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 742 (1963)
106) N.Wiberg u. W.-Ch.Joo, J.Organomet.Chem. 22, 333 (1970)
107) A.N.Nesmejanov, V.N.Drozd u. V.A.Sazuova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 150, 321 (1963)
Chem.Zentralbl. (1965) I - 0997
108) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Stickstoffband, 547 (1936)
109) O.Diels u. K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 460, 98 (1928)
110) J.Sauer, Angew.Chem. 79, 76 (1967) zit.Lit.
111) J.W.McIver, jr., Acc.Chem.Res. 7, 72 (1974)
112) E.J.Corey u. W.L.Mock, J.Am.Chem.Soc. 84, 685 (1962)
113) D.Seyferth u. T.J.Flood, J.Organomet.Chem. 29, C25 (1971)
114) F.S.Bridson-Jones, G.D.Buckley, L.H.Cross u. A.P.Driver, J.Chem.Soc. 1951, 2999
115) W.T.Reichle, Inorg.Chem. 3, 402 (1964)
116) W.Fink, Helv.Chim. Acta 49, 1408 (1966)
117) L.H.Sommer, D.R.Parker, J.Organomet.Chem. 110, C1 (1976)
118) L.H.Sommer, D.R.Parker, J.Am.Chem.Soc. 98, 618 (1976)

119) U.Klingebiel u. A.Meller, Chem.Ber. 109, 2430 (1976)
120) U.Klingebiel u. A.Meller, Angew.Chem. 88, 307 (1976)
121) U.Klingebiel u. A.Meller, Angew.Chem. 88, 647 (1976)
122) U.Klingebiel u. A.Meller, Z.anorg.allg.Chem. 428, 27 (1977)
123) U.Klingebiel u. A.Meller, Z.Natorforsch. 32b, 537 (1977)
124) U.Klingebiel, D.Bentmann u. A.Meller, J.Organomet.Chem. 144, 381 (1977)
125) U.Klingebiel, J.Organomet.Chem. 152, 33 (1978)
126) U.Klingebiel, Z.Naturforsch. 33b, 521 (1978)
127) U.Klingebiel, Z.Naturforsch. 33b, 950 (1978)
128) N.Wiberg u. G.Preiner, Angew.Chem. 90, 393 (1978)
129) R.Huisgen, L.Möbius, G.Müller, H.Stangl, G.Szeimies u. J.M.Vernon, Chem.Ber. 98, 3992 (1965) zit.Lit.
130) A.R.Bassindale, A.G.Brook, P.F.Jones u. J.A.G.Stewart, J.Organomet.Chem. 152, C25 (1978)
131) W.Fink, Angew.Chem. 78, 803 (1966)
132) W.Fink, Angew.Chem. 81, 499 (1969)
133) N.Wiberg, Angew.Chem. 83, 379 (1971)
134) U.Wannagat u. H.Niederprüm, Z.anorg. u. allg. Chem. 308, 337 (1961)
135) N.Wiberg u. G.Ziegleder, Chem.Ber. 111, 2123 (1978) sowie G.Ziegleder, Dissertation München 1976
136) I.M.T.Davidson u. J.F.Thompson, Chem.Commun. 1971, 251
137) H.Okinoshima, H.S.D.Soysa und W.P.Weber, J.Organomet. Chem. 133, C17 (1977)
138) W.Ando, M.Ikeno und A.Sekiguchi, J.Am.Chem.Soc. 99, 6447 (1977)
139) D.Seyferth, Th.F.O.Lim und D.P.Duncan, J.Am.Chem.Soc. 100, 1626 (1978)
140) H.Okinoshima und W.P.Weber, J.Organomet.Chem. 149, 279 (1978)
141) G.Greber, E.Reese und J.Tölle, Makromol.Chem. 55, 87 (1962)
142) R.T.Conlin und P.P.Gaspar, J.Am.Chem.Soc. 98, 868 (1976)
143) G.Jacobsen, Chem.Ber. 8, 1519 (1875)
144) K.L.Marsi. C.A.Vander Werf und W.E.McEwen, J.Am.Chem.Soc. 78, 3063 (1956)

145) A.Michaelis u. H.v.Soden, Liebigs Ann.Chem. 229, 295 (1885)
146) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" Bd. XII 1, 239 (1963)
147) M.Rapp, Liebigs Ann.Chem. 224, 158 (1884)
148) A.Michaelis und F.Kammerer, Chem.Ber. 8, 1306 (1875)
149) P.Claesson und K.Wallin, Chem.Ber. 12, 1850 (1879)
150) R.Schiller und R.Otto, Chem.Ber. 9, 1584 (1876)
151) E.Knoevenagel und J.Kenner, Chem.Ber. 41, 3319 (1908)
152) L.I.Smith und O.W.Cass, J.Am.Chem.Soc. 54, 1603 (1932)
153) Chem.Abstr. 51, 3486 i (1957)
154) L.Chan und E.G.Rochow, J.Organomet.Chem. 9, 231 (1966)
155) N.Wiberg und B.Neruda, Chem.Ber. 99, 740 (1966)
156) E.Müller und D.Ludsteck, Chem.Ber. 87, 1887 (1954)
157) S.W.Kantor, J.Am.Chem.Soc. 75, 2712 (1953)
158) E.A.V.Ebsworth und H.J.Emeleus, J.Chem.Soc. 1958, 2150
159) J.Pump und U.Wannagat, Liebigs Ann.Chem. 652, 21 (1962) sowie J.Pump und U.Wannagat, Angew.Chem. 74, 117 (1962)
160) D.Seyferth und J.L.Lefferts, J.Am.Chem.Soc. 96, 6237 (1974)
161) N.Wiberg und W.Uhlenbrock, Angew.Chem. 80, 47 (1970
162) B.P.Susz und P.Chalandon, Helv.Chim. Acta 41, 1336 (1958)
163) Beilstein Bd. 6 I, 207
164) R.West und L.C.Quass, J.Organomet.Chem. 18, 55 (1969)
165) U.Wannagat und H.Niederprüm, Chem.Ber. 94, 1540 (1961)
166) Org.Syntheses, Coll.Vol. 3, 710 (1955)
167) H.R.Ward, R.G.Lawler u. H.Y.Loken, J.Am.Chem.Soc. 89, 7359 (1968) zit.Lit.

Tabelle 25: Übersicht über thermisch erzeugte Silaethene

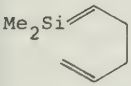
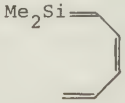
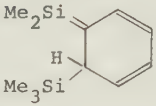
Silaethen	Verfahren	Reaktionsbd. (Temp./Gasphase/Lsm)	Literatur
$H_2Si=CH_2$	A_1	560°C/Gasphase	5
$MeHSi=CH_2$	A_6	910°C/Gasphase	13
	B_1	> 600°/Gasphase	142
	A_1	> 400°C/Gasphase	2-4,13-25
	A_3	> 400°C/Gasphase	26
$Me_2Si=CH_2$	A_6	> 780°C/Gasphase	13,27,28
	A_5	EtOH/Reflux	29
	$D \rightarrow A_1$	> 500°C/Gasphase	30
	$D \rightarrow A_1$	> 500°C/Gasphase	30
$MePhSi=CH_2$	A_5	EtOH/Reflux	36
$Et_2Si=CH_2$	A_1	> 500°C/Gasphase	20
$Ph_2Si=CH_2$	A_1	> 500°C/Gasphase	18,20,25
	A_1	> 500°C/Gasphase	23,31
$Me_2Si=CHMe$	C	> 440°C/Gasphase	32
$Me_2Si=CH$ neopentyl	A_5	> -78°C/THF, Hexan	10,37
$Me_2Si=CMePh$	C	> 300°C/Gasphase	38,39
	A_1	> 120°C/aprot.Lsm.	Kap.1.1.3.
$Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	A_5	> -78°C bis+50°C aprot.Lsm.	40
	A_5	MeOH/Reflux	41
$(Me_3Si)_2Si=C(OSiMe_3)R$ R=Me,Ph	D	> 70°C/THF	6
	D	560°C/Gasphase	42
	A_5	> -77°C/Ether	43
	D	> 450°C/Gasphase	44
$Me_2Si=CHCH=CH_2$	D	> 710°C/Gasphase	45

Tabelle 26: Übersicht über photochemisch erzeugte Silaethene

Silaethen	Verfahren	Reaktionsbd. (hv/°C/Gasphase/Lsm.	zit.Lit.
$H_2\dot{S}i\text{-}\dot{C}H_2$	A_6	hv, Gasphase	46
$Me_2Si=CH_2$	A_1	hv, Gasphase	47
	A_6	hv, Gasphase	48
$Ph_2Si=CH_2$	A_1	hv,55°C,MeOD/Cyclohexan	49
	A_6	hv,55°C,MeOD/Cyclohexan	50
$Me_2Si=CHMe$	C	hv, 8K, Ar-Matrix bzw. hv,25°C,ROH	8 32
$(Me_3Si)_2Si=C(OSiMe_3)(R)$ R=Me, Ph	D	hv, 25°C, Ether	6
$Me_2Si=C(Ph)(CH=CH_2)$	D	hv, 25°C, Aceton	51
$Me_2Si=C(R_2)(CH_2SiMe_2R_1)$ R_1=CH=CH_2, R_2=H R_1=Me, R_2=Ph R_1=Ph, R_2=H	D	hv, MeOH, Benzol	52,57
	D	hv, Benzol, MeOH	53
	D	hv, 0°C, Benzol	9,54-56
$Me_2Si=C=C(Ph)(SiMe_3)$	D	hv, RT, Benzol	58

Tab.27: Zur Synthese von Silaketiminen (einschl.eigener Ergebnisse)

Silaketimin	Syntheseweg-Reaktionsbedingungen		zit.Lit.
$Me_2Si=NMe$	C	>600°C/Gasphase	117
	C	hv/Solvens	118
$Me_2Si=N\text{-}t\text{-}Bu$	C	hv/Solvens	118
$Me_2Si=NPh$	A_1,C	>600°C/Gasphase	60,117
	A_2	> 40°C/aprot.Lsm.	128
	C	hv/Solvens	118
$Me_2Si=N\text{-}p\text{-}Tol$	A_2	> 40°C/aprot.Lsm.	128
$MePhSi=NMe$	C	>600°C/Gasphase	117
	C	hv/Solvens	118
$Ph_2Si=NPh$	A_1,C	>600°C/Gasphase	60,117
$Me_2Si=NSiMe_3$	A_1	> 60°C/aprot.Lsm.	128
	A_2	> -5°C/aprot.Lsm.	
	C	hv/Solvens	118
RR'Si=NR"*	A_5	> 25°C/aprot.Lsm.	119-127

*R = F,Me

R' = Ph,NR_2'''

R" = t-Bu,i-C_3H_7,

= p-Tol

= 2,4,6-$C_6H_2Me_3$

R'''= i-C_3H_7,t-Bu

Tab.28: Zur Synthese von Silaketonen

Silaketon	Syntheseweg-Reaktionsbed.	zit.Lit.
$H_2Si=O$	A_1, > 500°/Gasphase	5
	A_1, > 0°/Benzol	139
	A_1, > 600°/Gasphase	5,18,20,21,23,24
$Me_2Si=O$		30,31,34,35,38
	A_4, > 600°/ Gasphase	61,136
	B_3, > 700°/Gasphase	138
	B_3, hv, RT/Dioxan	137,140
$Et_2Si=O$	A_1, > 600°/Gasphase	20
MePhSi=O	B_3, hv, RT/Dioxan	140
$Ph_2Si=O$	A_1, > 600°/Gasphase	20,117

Lebenslauf

Gerhard Preiner
geboren am 1.1.1949 in München
Eltern: Josef Preiner, Verlagskaufmann
Antonie Preiner, geb. Eder

1955 - 1959	Volksschule an der Fürstenriederstraße, München
1959 - 1968	Erasmus-Grasser-Gymnasium, München Abschluß: Abitur
Oktober 1968 bis März 1969	Studium der Naturwissenschaften an der Universität München
ab Mai 1969	Studium der Chemie an der Universität München
Mai 1971	Diplom-Vorprüfung
Juni 1973	Diplom-Hauptprüfung
Juli 1973 bis Mai 1974	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München bei Prof.Dr.N.Wiberg
Juni 1974 bis Juli 1978	Anfertigung der Doktorarbeit am selben Institut (Prof.Dr.N.Wiberg)
seit Dez.1977	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten